225

Lei 10,50

EDITURA TEHNICĂ

VASILE MOLDOVAN

ADITIVI IN BETOANE

pH

Lucrarea tratează problema actuală și de importanță mereu sporită a utilizării aditivilor în betoane, în strînsă corelație cu procesele de hidratare-hidroliză și întărire a cimenturilor (mortarelor, betoanelor) creind astfel o bază de înțelegere corespunzătoare a acțiunii lor, a efectelor pe care le determină.

Astfel, în partea întîi sînt tratate succint structura și proprietățile betonului legate de procesele fizico-chimice care determină formarea structurii betonului. Partea a doua se ocupă de bazele fizico-chimice ale folosirii aditivilor în betoane, clasificarea aditivilor și mecanismul acțiunii lor asupra întăririi betonului. În partea a treia sînt descrise metodele de identificare și control al aditivilor și acțiunii lor asupra proprietăților betonului proaspăt și întărit.

Lucrarea se adresează tehnologilor de pe șantierele de construcții, studenților de la facultățile de construcții și materiale de construcții, cum și specialiștilor care se ocupă cu fabricarea, punerea în lucrare și folosirea betonului în condiții variate de exploatare.

CUPRINS

INTRODUCERE. DEFINIȚII. ISTORIC. CLASIFICARE . . 9
PARTEA I — STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE BETONULUI 15
1. **Întărirea cimentului portland** 15
1.1. Considerații generale asupra procesului de hidratare-hidroliză 15
1.2. Hidratarea principalilor constituenți mineralogici din cimentul portland 21
1.2.1. Hidratarea silicaților de calciu 21
1.2.2. Hidratarea aluminaților și feritaluminaților de calciu 26
1.3. Hidratarea cimentului și formarea structurii cimentului întărit 33
1.3.1. Procese fizico-chimice la hidratarea cimentului 33
1.3.2. Proprietăți structural mecanice ale suspensiilor și pastelor de ciment 35
1.3.3. Întărirea cimentului. Structura cimentului întărit 44
1.3.4. Rolul apei în structura cimentului întărit . . 50
Bibliografie 55
2. **Caracteristici structurale și proprietăți ale betonului** . . 57
2.1. Caracteristici structurale ale betonului întărit . . . 57
2.1.1. Betonul ca material compozit 57
2.1.2. Caracteristici ale matricei betonului 58
2.1.3. Adeziunea matricei cu agregatele 61
2.1.4. Morfologia produselor de hidratare și influența sa asupra rezistenței betonului 63
2.1.5. Compactitatea betonului 65
2.2. Proprietăți ale betonului proaspăt. Punerea în lucrare 67
2.2.1. Caracteristici reologice fundamentale ale betonului 67
2.2.2. Influența procedeelor de punere în lucrare asupra proprietăților betonului 68
2.3. Corelarea proceselor fizico-chimice de priză și întărire cu tehnologia de punere în lucrare a betonului . 75
PARTEA A II-A — BAZELE FIZICO-CHIMICE ALE FOLOSIRII ADITIVILOR ÎN BETOANE . . 78
3. **Aditivi modificatori ai proceselor de priză și întărire** . . 78
3.1. Definiție. Clasificare 78
3.2. Factori modificatori ai proceselor de priză și întărire 80
3.2.1. Elemente de cinetică la întărirea cimenturilor . 80
3.2.2. Activitatea ionică a soluțiilor de electroliți . . 83
3.2.3. Tăria ionică 84
3.2.4. Influența ionului comun asupra solubilității substanțelor 84
3.2.5. Influența pH-ului 85

3.2.6. Coagularea sub acțiunea electroliților 87
3.2.7. Influența temperaturii 90
3.3. Mecanismul de acțiune al aditivilor modificatori de priză și întărire 91
3.3.1. Aditivi solubilizanți, care sporesc forța ionică a soluției iar ionii exercită o acțiune coagulantă 93
3.3.2. Aditivi care influențează solubilitatea $Ca(OH)_2$ și a $CaSO_4$ 96
3.3.3. Aditivi care intră în reacție chimică cu produsele de hidratare ale cimentului cu formarea de săruri complexe 98
3.3.4. Aditivi întîrzietori de priză 99
3.4. Acceleratori de priză 100
3.4.1. Definiție, utilizări 100
3.4.2. Substanțe acceleratoare de priză 100
3.5. Acceleratori de priză și întărire 104
3.5.1. Definiție, utilizări 104
3.5.2. Substanțe acceleratoare de priză și întărire . . 104
3.6. Acceleratori de întărire 108
3.6.1. Definiție. Utilizări 108
3.6.2. Activarea proceselor de întărire 109
3.6.3. Aditivi acceleratori de întărire utilizați în mortare și betoane 112
3.7. Întîrzietori de priză 120
3.7.1. Definiție. Utilizări 120
3.7.2. Mecanismul de acțiune. Aditivi întîrzietori . . 120
Bibliografie 126
4. Aditivi tensioactivi 130
4.1. Definiție. Clasificare 130
4.2. Bazele fizico-chimice ale acțiunii aditivilor tensioactivi 131
4.2.1. Tensiune superficială. Tensioactivitate 131
4.2.2. Substanțe (agenți) tensioactive (i). Modul de acțiune 132
4.3. Aditivi tensioactivi fluidizanți 139
4.3.1. Definiție. Utilizări 139
4.3.2. Mecanismul de acțiune al aditivilor fluidizanți . 140
4.3.3. Influența aditivilor fluidizanți asupra proprietăților mortarelor și betoanelor de ciment . . 149
4.3.4. Substanțe utilizate ca aditivi fluidizanți . . . 155
4.4. Aditivi antrenatori de aer 157
4.4.1. Definiție. Clasificare. Utilizări 157
4.4.2. Mecanismul de acțiune al aditivilor antrenatori de aer 158
4.4.3. Factori ce influențează aerul antrenat în beton 161
4.4.4. Influența aditivilor antrenatori de aer asupra proprietăților mortarelor și betoanelor . . . 163
4.4.5. Substanțe utilizate ca antrenatori de aer . . . 170
4.5. Aditivi micști 172
Bibliografie 177

5. Aditivi care îmbunătățesc gradul de impermeabilitate al betonului 179
5.1. Definiție. Utilizări 179
5.2. Pătrunderea apei în beton 180
5.2.1. Pătrunderea apei sub presiune în beton . . . 180
5.2.2. Sorbția capilară 183
5.2.3. Difuzia vaporilor de apă. Distilare izotermă . 184
5.2.4. Pătrunderea apei în beton ca rezultat al presiunii osmotice 185
5.3. Realizarea unui beton cu un grad de impermeabilitate ridicat 186
5.4. Substanțe și produse utilizate ca aditivi care măresc gradul de impermeabilitate al betonului 186
5.4.1. Pulberi minerale cu activitate chimică sau cu proprietăți coloide 187
5.4.2. Aditivi care îmbunătățesc gradul de impermeabilitate prin produsele coloide rezultate în urma reacțiilor chimice 187
5.4.3. Aditivi tensioactivi 190
5.4.4. Substanțe macromoleculare organice și mixte . 191
Bibliografie 192
6. Aditivi antigel 193
6.1. Definiție. Utilizări 193
6.2. Întărirea betonului la temperaturi scăzute 193
6.2.1. Influența temperaturilor scăzute asupra hidratării cimentului 193
6.2.2. Procesul de formare a gheții și fenomene însoțitoare 196
6.3. Modul de acțiune al aditivilor antigel 198
6.3.1. Influența aditivilor antigel asupra coborîrii temperaturii de îngheț 199
6.3.2. Influența aditivilor antigel asupra întăririi betonului 200
6.4. Aditivi antigel utilizați în practică 202
6.5. Proprietățile betoanelor cu aditivi antigel 203
6.6. Distrugerea betonului întărit sub acțiunea substanțelor utilizate pentru dezgheț 205
Bibliografie 207
7. Aditivi care îmbunătățesc rezistența betonului la acțiuni agresive chimice 208
7.1. Generalități 208
7.2. Aditivi, produse și procedee care sporesc rezistența betonului la acțiuni agresive chimice 209
7.2.1. Aditivi care măresc compactitatea și gradul de impermeabilitate al betonului 209
7.2.2. Polimeri sintetici utilizați în beton 209
7.3. Aditivi inhibitori de coroziune ai oțelului 218
7.3.1. Coroziunea oțelului în beton 218
7.3.2. Calitatea și grosimea stratului protector din beton 221

7.3.3. Coroziunea oțelului în prezența ionilor agresivi . . . 222
7.3.4. Inhibitori de coroziune ai oțelului experimentați sau utilizați . . . 226
Bibliografie . . . 231
8. **Pulberi minerale** . . . 233
8.1. Definiție. Clasificare . . . 233
8.2. Principale tipuri de pulberi minerale . . . 233
8.2.1. Adaosuri hidraulice . . . 233
8.2.2. Argile . . . 237
8.2.3. Calcare . . . 239
8.3. Pulberi minerale ca aditivi plastifianți . . . 240
8.4. Folosirea adaosurilor hidraulice în scopul diminuării expansiunii provocată de reacția alcalii-agregate reactive . . . 241
8.4.1. Reacția alcalii-agregate reactive . . . 241
8.4.2. Reacții de expansiune determinate de transformarea rocilor magneziene și calcaroase . . . 243
8.4.3. Metode de determinare a reactivității agregatelor . . . 243
8.4.4. Reducerea expansiunii în reacția alcalii-agregate reactive prin folosirea adaosurilor hidraulice . 246
Bibliografie . . . 249
9. **Aditivi diversi** . . . 250
9.1. Aditivi care măresc rezistența la acțiuni biologice: substanțe fungicide, bactericide, insecticide . . . 250
9.2. Substanțe spumante și substanțe generatoare de gaze 251
9.2.1. Substanțe spumante . . . 251
9.2.2. Substanțe generatoare de gaze . . . 252
9.3. Aditivi care produc expansiunea controlată a betonului . . . 252
Bibliografie . . . 257

PARTEA A III-A — CONTROLUL CALITĂȚII ȘI ACȚIUNII ADITIVILOR . . . 258
10. **Controlul calității aditivilor** . . . 258
10.1. Indicații necesare la livrarea aditivilor . . . 258
10.2. Controlul compoziției chimice . . . 259
10.2.1. Identificarea componenților . . . 259
10.2.2. Conținutul în substanțe cu acțiune secundară . . . 262
10.3. Caracteristici speciale . . . 267
10.3.1. Densitatea și volumul specific . . . 267
10.3.2. pH-ul soluțiilor apoase . . . 267
10.3.3. Tensiunea superficială . . . 270
10.3.4. Stabilitatea spumei . . . 271
10.3.5. Punctul de îngheț . . . 272
10.3.6. Determinarea suprafeței specifice . . . 272
11. **Controlul acțiunii aditivilor în paste, mortare, betoane** . 277
11.1. Generalități . . . 277
11.2. Încercări asupra suspensiilor și pastelor de ciment . 278

11.2.1. Determinări curente . . . 279
11.2.2. Caracteristici reologice . . . 279
11.3. Încercări asupra mortarelor și betoanelor . . . 282
11.3.1. Consistența la același conținut în apă . . . 282
11.3.2. Conținutul în apă la consistență egală . . . 282
11.3.3. Densitatea aparentă la aceiași consistență . . 284
11.3.4. Conținutul în aer la aceeași consistență . . 284
11.3.5. Separarea apei la consistență egală . . . 287
11.3.6. Priza mortarelor și betoanelor . . . 289
11.3.7. Contracția plastică . . . 291
11.3.8. Rezistențe mecanice . . . 291
11.3.9. Contracția la uscare . . . 292
11.3.10. Sorbția de apă prin capilaritate . . . 292
11.3.11. Gradul de impermeabilitate . . . 294
11.3.12. Rezistența la îngheț-dezgheț repetat . . . 294
11.3.13. Rezistența la îngheț-dezgheț repetat prin folosirea substanțelor chimice pentru dezgheț . 296
11.3.14. Aderența, adeziunea . . . 297
11.4. Determinări speciale . . . 298
11.4.1. Compoziția fazei lichide a suspensiilor pastelor, mortarelor și betoanelor de ciment . . . 298
11.4.2. Dozarea clorurilor în betonul întărit . . . 299
11.4.3. Determinarea clorurii de calciu libere în cursul hidratării cimentului . . . 300
11.4.4. Comportarea electrochimică a aditivilor . . 300
11.4.5. Determinarea mărimii, naturii și distribuției porozității . . . 302
Bibliografie . . . 312
12. **Utilizarea aditivilor în tehnologia betonului** . . . 314
12.1. Condiții de păstrare . . . 314
12.2. Dozare. Dozatoare . . . 315
12.2.1. Modul de utilizare al aditivilor . . . 315
12.2.2. Dozatoare . . . 316
12.3. Prepararea betoanelor, mortarelor și suspensiilor cu aditivi . . . 318
12.3.1. Prepararea betoanelor și mortarelor . . . 318
12.3.2. Procedee de preparare a amestecurilor activate . . . 320
12.4. Lucrări și operații de betonare cu utilizarea aditivilor . . . 322
12.4.1. Utilizarea aditivilor în mortare și betoane obișnuite . . . 322
12.4.2. Cimentarea sondelor . . . 323
12.4.3. Lucrări de injectare . . . 324
12.4.4. Torcretarea . . . 329
12.4.5. Betonarea în condiții speciale . . . 331
Bibliografie . . . 334

INTRODUCERE

Definiție. Istoric. Clasificare

Aditivii sînt substanțe sau produse tehnice, care, introduse în proporții mici (sub 5%) în compoziția suspensiilor mortarelor și betoanelor de ciment, produc o modificare dorită a proprietăților amestecurilor ca urmare a unei acțiuni fizico-chimice. Aditivii se introduc în momentul preparării amestecurilor sau uneori pot fi încorporați în ciment.

Adaosurile se utilizează în proporții mai mari și se introduc frecvent în ciment sau la prepararea betonului în scopuri economice, al corectării unei compoziții granulometrice sau pentru a obține proprietăți dorite (exemplu: zgură, tras, calcar, cenușă de termocentrală, pulberi minerale variate).

Unele produse utilizate și ca aditivi sînt mai cunoscute prin utilizarea lor ca adaosuri în compoziția betonului (exemplu pulberile minerale capitolul 8). Bazele fizico-chimice ale acțiunii lor justifică tratarea materialelor pulverulente într-un capitol separat păstrîndu-se unitatea lucrării.

Ideea modificării proprietăților mortarelor și betoanelor este veche. Romanii au utilizat grăsimile și sîngele de porc în betonul de var cu puzzolane pentru mărirea durabilității acestuia. Odată cu apariția betonului de ciment (1875—1880) s-au utilizat aditivi cu scopul reglării prizei și întăririi, adăugîndu-se în acest scop ghipsul ca regulator de priză și apoi clorura de calciu pentru accelerarea întăririi (1885). În scopul îmbunătățirii impermeabilității și a durabilității betonului utilizat în mediu umed s-au utilizat aditivii care măresc gradul de impermeabilitate al betonului, studiindu-se

acţiunea uleiurilor de in, a săpunurilor, a pulberilor minerale (argila, kiselgur).

Comercializarea acestor produse este de dată recentă. Aditivii hidrofugi s-au utilizat la construcţia unor rezervoare de apă, piscine, în anul 1910 [1] iar antrenatorii de aer s-au utilizat la construcţia unei şosele din beton în S.U.A. în anul 1939 [2], în timp ce în Europa antrenatorii de aer s-au utilizat pe scară largă după al doilea război mondial. Rezultatele bune care s-au obţinut în modificarea dirijată a proprietăţilor a făcut ca într-un timp scurt numărul substanţelor încercate ca aditivi să crească considerabil.

Progresele realizate în ultimii ani, în studiul şi utilizarea aditivilor în betoane, sînt mari datorită dezvoltării industriei chimice, a producerii unor aditivi variaţi a căror utilizare s-a extins odată cu dezvoltarea tehnologiilor betonului. Unele tehnologii moderne de punere în lucrare a mortarelor şi betoanelor de ciment sînt condiţionate de folosirea unor aditivi potriviţi (tehnologiile de injectare în special) şi toate procedeele tehnologice sînt îmbunătăţite prin folosirea ştiinţifică a aditivilor. Posibilităţile de modificare în limite largi a tehnicilor de punere în lucrare şi a proprietăţilor betonului a determinat intensificarea activităţii de cercetare ştiinţifică şi tehnologică în acest domeniu. Complexitatea fenomenelor proceselor de priză şi întărire ale cimenturilor, dependenţa acţiunii aditivilor de compoziţia betonului şi de tehnologia de punere în lucrare, au îngreuiat stăpînirea acţiunii lor, rezultatele obţinute conţinînd încă multe contradicţii. Folosirea metodelor fizico-chimice moderne în cercetare, progresele realizate în cunoaşterea structurii şi proprietăţilor betonului a permis utilizarea ca aditivi a unui mare număr de substanţe cu acţiuni variate.

În prezent numărul aditivilor în R. F. Germania a depăşit 340 [3], în Franţa peste 300 [4] iar în ţări ca S.U.A., Japonia, Franţa, R. F. Germania s-au creeat organisme de lucru şi instituţii specializate însărcinate cu studiul acţiunii aditivilor şi utilizarea lor în betoane. Rezultatele numeroase acumulate în ultimul timp a determinat organizarea simpozionului internaţional „RILEM“ cu tema: „Aditivi în betoane“

(Bruxelles 1967) în cadrul căruia s-a făcut o clasificare a aditivilor în nouă grupe principale prezentate mai jos.

1) Agenţi modificatori ai proprietăţilor reologice ale mortarelor şi betoanelor: reducători de apă, antrenatori de aer, reducători de apă-antrenatori de aer, pulberi minerale plastifiante, agenţi floculanţi sau „rigidizatori“, reţinători de apă.

2) Agenţi modificatori ai conţinutului în aer al mortarelor şi betoanelor: antrenatori de aer, antispumaţi, generatori de gaze, formatori de spumă.

3) Agenţi modificatori de priză şi întărire: întîrzietori de priză, acceleratori de priză, acceleratori de întărire.

4) Agenţi generatori de expansiune ai mortarelor şi betoanelor.

5) Aditivi care îmbunătăţesc rezistenţa la acţiuni fizice cuprinzînd subgrupele: aditivi ce îmbunătăţesc rezistenţa la îngheţ (antrenatori de aer, acceleratori de priză şi întărire), aditivi antigel şi aditivi care reduc pătrunderea apei în beton.

6) Aditivi care îmbunătăţesc rezistenţa la acţiuni mecanice.

7) Aditivi care îmbunătăţesc rezistenţa la acţiuni agresive chimice: inhibitori de coroziune, modifică reacţia alcalii-agregat, rezistenţi la agenţi agresivi.

8) Aditivi care îmbunătăţesc rezistenţa la acţiuni biologice: substanţe fungicide, germicide, insecticide.

9) Aditivi care modifică culoarea mortarelor şi betoanelor.

Această clasificare cuprinzătoare are la bază modificările esenţiale produse de aditivi asupra proprietăţilor betoanelor.

Comitetul ACI.212 [4] clasifică aditivii în următoarele clase: antrenatori de aer, acceleratori, reducători de apă şi modificatori de priză, pulberi minerale, diverşi.

Clasificarea germană propune următoarele tipuri de aditivi [5]: antrenatori de aer, hidrofugi, întîrzietori, acceleratori, aditivi pentru injectări.

Propunerea de clasificare în normele franceze este [1]: plastifianţi reducători de apă, antrenatori de aer, hidrofugi, antigel (para-gel), acceleratori, întîrzietori de priză, gene-

ratori de expansiune, pentru injectări, repulsivi, pentru acoperirea suprafețelor împotriva uscării premature.

După natura proceselor fizico-chimice care stau la baza acțiunii lor considerăm că aditivii ar putea fi clasificați în următoarele categorii:

1) *Modificatori ai proceselor de priză și întărire*, substanțe solubile în apă care modifică proprietățile termodinamice ale soluțiilor, modificînd astfel procesele de hidratare și hidroliză ale cimenturilor.

Aditivii antigel (Capitolul 6) acționează tot după un astfel de mecanism dar cărora li se cere în primul rînd coborîrea accentuată a temperaturii de îngheț a apei.

2) *Aditivi tensioactivi*, a căror acțiune principală este modificarea tensiunii superficiale la limita de separare a fazelor solid-lichid-gaz.

3) *Materiale pulverulente* care, fie că au proprietăți coloide, fie că reacționează cu produsele de hidratare ale cimentului modifică în special proprietățile reologice și structura cimentului întărit.

4) *Alți aditivi* care prin proprietățile lor (polimeri organici, substanțe insecticide, fungicide), prin reacții chimice (formatori de gaze, aditivi de expansiune) sau prin reacții electrochimice (inhibitori de coroziune) modifică esențial unele proprietăți ale betonului.

Dacă ordinea de tratare nu este întrutotul astfel respectată se datorește și faptului că în modificarea unor proprietăți esențiale ale betonului pot acționa aditivi diferiți.

Lucrarea de față este o încercare de tratare a aditivilor pe baza *proceselor fizico-chimice* pe care acestea le determină în betoanele de ciment și care stau la baza *științei și tehnicii folosirii aditivilor*.

Aditivii acționează asupra tuturor componenților betonului încît utilizarea lor presupune o *cunoaștere științifică a calităților intrinseci ale betonului și apoi a posibilităților de modificare a proprietăților lui, prin acțiuni fizico-chimice provocate*. De aceea, în prima parte a lucrării se insistă pe cunoașterea proceselor fizico-chimice de întărire ale cimenturilor și pe cunoașterea structurii betonului care determină

proprietățile acestuia. În cadrul fiecărui capitol sînt tratate procesele de priză și întărire în sensul acțiunii aditivilor și apoi influența acestora. O astfel de tratare a pornit de la cunoașterea faptului că anumiți aditivi pot suplini într-o anumită măsură unele deficiențe de compoziție ale betonului dar ei nu pot transforma un beton de calitate slabă într-un beton de bună calitate. Domeniul lor de utilizare este obținerea unor betoane cu performanțe ridicate, de mare durabilitate, prin utilizarea științifică a materiilor prime și a tehnologiilor moderne. Folosirea unor aditivi fluidizanți, care permit reducerea raportului apă/ciment cu sporirea rezistențelor mecanice, nu trebuie să atragă după sine reducerea dozajului în ciment care condiționează și alte calități decît marca. Dacă unii aditivi se folosesc în scopul sporirii mărcii betonului majoritatea lor se utilizează în scopul îmbunătățirii unor calități mai deficitare ale acestuia sau uneori aditivii pot conferi unele proprietăți specifice cerute în anumite condiții de exploatare.

Aspectul economic al utilizării în beton trebuie legat în special de performanțele betonului, de calitățile specifice, de durabilitate, de productivitatea procedeelor tehnologice de preparare și punere în lucrare a betonului, factori care luați în considerație ar stimula în mai mare măsură utilizarea aditivilor.

Rezultatele practice obținute pînă în prezent cît și cercetările permanente arată că folosirea aditivilor în tehnologia modernă a betonului este unul din mijloacele cele mai eficiente de îmbunătățire a proprietăților acestuia, iar dezvoltarea tehnologiilor moderne este condiționată în mare măsură de folosirea aditivilor care treptat devin cel de al patrulea constituent „normal" în compoziția betonului.

În încheiere, se consideră necesară sublinierea faptului că tratarea acestei teme complexe nu trebuie să fie în afara judecății și criticii creatoare a cititorilor, a tuturor specialiștilor, care își desfășoară activitatea în domeniul construcțiilor și materialelor de construcții și a căror experiență poate fi o completare a cunoștințelor științifice și practice în acest domeniu atît de „viu" al materialelor evolutive și a căror proprietăți pot fi în mare măsură dirijate.

BIBLIOGRAFIE

1. Venuat, M. M. *Adjuvants et traitements des mortiers et betons*, C.E.R.I.L.H., Paris, 1971.
2. Cook, H. K., Mieleux, R. C. Intern. Symp. on Amixtures for Mortar and Concrete. Brussels III-IV, (1967), 131—159.
3. Ritter, W. *Zusäts und Anstrechmittel für Mörtel und Beton*. Wiesbaden, Berlin, 1960.
4. Guide for Use of Admixture in Concrete JACI 68, 9, (1971), 646—673.
5. Schäfler, H. Zusätze zu Beton. Betonsteinzeitung. 9, (1970), 547—553.

PARTEA I

STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE BETONULUI

1. ÎNTĂRIREA CIMENTULUI PORTLAND

1.1 CONSIDERAŢII GENERALE ASUPRA PROCESULUI DE HIDRATARE-HIDROLIZĂ

Întărirea cimentului portland şi a cimentului aluminos este un rezultat al reacţiilor de hidratare şi hidroliză a principalilor constituenţi mineralogici şi de consolidare a produselor rezultate, cu formarea unor concreţiuni rezistente a căror compoziţie şi structură determină proprietăţile produselor întărite.

Silicaţii şi aluminaţii de calciu din lianţii hidraulici silicioşi şi aluminoşi au un caracter ionic fiind formaţi dintr-un ion metalic (corespunzător unei baze tari—ex. Ca^{2+}) şi radicali anionici corespunzători. Asemenea substanţe în contact cu apa dau reacţii de hidratare şi de hidroliză. Reacţiile de hidroliză sînt cu atît mai intense cu cît baza este mai puternică şi acidul mai slab. O măsură în acest sens o poate constitui potenţialul ionic (tabelul 1.1).

Scăderea potenţialului ionic al cationilor constituenţi ai radicalilor bazici sau acizi, determină o intensificare a reacţiilor de hidroliză. Aceasta explică de ce aluminaţii de calciu interacţionează cu apa mai repede decît silicaţii de calciu şi regula se menţine pentru alţi compuşi cu acelaşi raport oxid bazic/oxid acid, cu cationii componenţi ai radicalilor bazici sau acizi avînd aceiaşi configuraţie electronică.

Tabelul 1.1

Cation metalic	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Potențial ionic, eV	2,57	2,50	2,41	2,20	1,94	1,88	1,57	1,40
Cation al radicalilor acizi	Si^{4+}	Ge^{4+}	Ti^{4+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zr^{4+}	Fe^{3+}	
Potențial ionic, eV	10,25	9,10	6,25	5,26	4,68	4,61	4,48	

Pentru ca procesele de hidratare-hidroliză să aibă loc conform reacției:

$$A^+B^- + H_2O \rightleftarrows A^+OH^- + B^-H^+ \qquad (1.1)$$

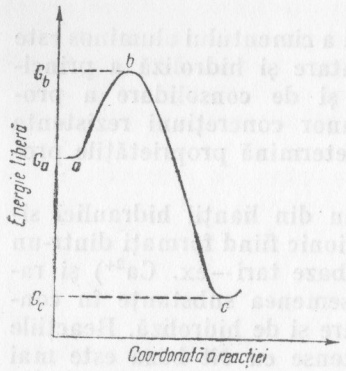


Fig. 1.1. Variația energiei libere la transformarea unui sistem.

este necesară (fig. 1) o energie de activare, E care să determine trecerea din stadiul a corespunzător compusului A^+B^- cu energia liberă G_a în stadiul c corespunzător produșilor A^+OH^- și B^-H^+ cu energia liberă G_c trecînd prin stadiul intermediar b cu energia liberă crescută G_b.

Energia de activare necesară reacțiilor chimice de hidratare-hidroliză este furnizată în primul rînd de căldura de hidratare a ionilor. Valorile entalpiilor de hidratare ale unor ioni sînt date după Pauling [1] în tabelul 1.2. Energia de activare poate fi furnizată și pe alte căi: creșterea temperaturii, prezența catalizatorilor (geluri de silice, geluri de $Al(OH)_3$, sensibilizatori), formarea unor compuși intermediari care necesită energii de activare mai mici pentru desfășurarea în continuare a reacției chimice etc.

În toate cazurile viteza reacției chimice crește cu creșterea temperaturii. Între constanta de viteză k a unei reacții și energia de activare E există relația propusă de Arhenius și verificată experimental:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (1.2)$$

în care:

k este constanta de viteză;
A — factor preexponențial și este o caracteristică a reacției;
T — temperatura absolută;
R — constanta generală a gazelor = 8,315 joul/grd.mol.

Ecuația (1.2) se utilizează, pentru determinarea energiei de activare a unei reacții, sub forma ei logaritmică:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2{,}303\,RT}. \qquad (1.3)$$

Determinînd experimental valorile lui k la temperaturi diferite și reprezentînd grafic $\lg k$ în funcție de $\frac{1}{T}$ se obține graficul din fig. 1.2 cu ajutorul căruia se determină energia de activare. În cazul obținerii unei drepte (dreapta a) panta este egală cu $-E/2{,}303\ R$. Uneori se obține o curbă (cazul b) caracteristică *reacțiilor eterogene* în care suprafața de con-

Tabelul 1.2

Natura ionului	NH_4^+	HO^-	H_3O^+	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
Entalpie de hidratare kjouli/mol	−336	−335	−335	−534	−426	−341	−1 963	−1 633	−1 344	−4 718
Raza ionului, Å	2,04	2,05	2,03	1,28	1,61	2,01	1,40	1,68	2,04	1,31
Nr. molec. H_2O legate (determinate prin nr. de transport)	4	—	3	13	8	4	14	10	4	

tact a solidului joacă rolul unui catalizator nespecific [2]. În acest din urmă caz este necesar un număr mai mare de determinări practice pentru trasarea curbei. Determinări experimentale ale energiei de activare la hidratarea $3CaO \cdot SiO_2$ arată că variația $\lg k$ în funcție de $1/T$ nu este chiar o dreaptă [3].

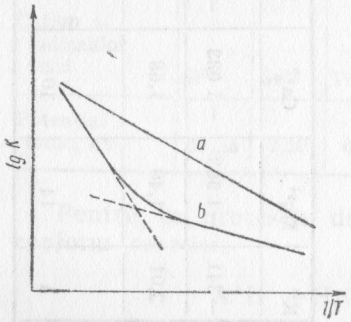


Fig. 1.2. Relația de dependență între constanta de viteză k și temperatură, $1/T$.

Reacțiile de hidratare ale lianților în soluții apoase sînt în principal reacții în sisteme eterogene în care fenomenele de adsorbție sînt intense și au un rol mare pentru desfășurarea în continuare a reacțiilor chimice propriu-zise.

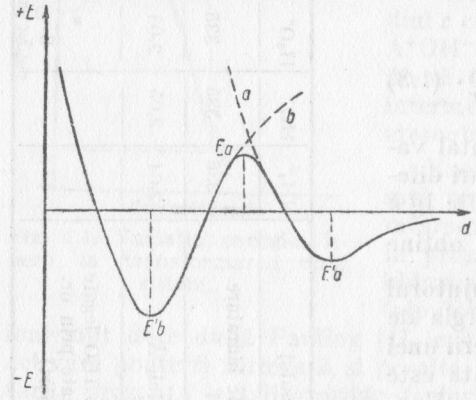


Fig. 1.3. Variația curbelor de energie potențială a adsorbției fizice (curba *a*) și a adsorbției chimice (curba *b*).

În fig. 1.3 s-a reprezentat schematic variația curbelor de energie potențială a adsorbției fizice, dată prin forțele van der Waals (curba *a*) și a adsorbției chimice (curba *b*),

în funcție de distanța d a moleculelor de la suprafața solidă. Cele două curbe se întretaie între cele 2 minimuri și sistemul poate trece de la un sistem la altul (curba devine continuă) cu condiția depășirii barierei de potențial E_a ceea ce înseamnă că adsorbția chimică se produce dacă energia de activare este mai mare sau egală cu energia rețelei cristaline a solidului.

În cazul clincherelor de ciment, „promotorii" (substanțe fără activitate catalitică) introduși în rețelele cristaline ale silicaților de calciu și aluminaților de calciu măresc activitatea acestora modificînd dimensiunea cristalelor (deci a centrelor active) sau introduc defecte în rețelele cristaline mărind energia liberă a acestora și micșorînd energia de activare necesară reacțiilor chimice (promotori electronici).

Cimentul anhidru prin natura componenților săi este un sistem termodinamic instabil în raport cu apa căci prin reacții de hidratare-hidroliză constituenții mineralogici din cimentul portland trec în compuși hidratați mai stabili a căror consolidare determină creșterea rezistențelor mecanice. Mecanismul procesului de hidratare este încă discutat.

Conform teoriei lui Le Chatelier (1882) compușii anhidri se dizolvă în apă cu formarea unei soluții care devine suprasaturată și din care cristalizează produșii hidratați cu formarea structurii de întărire. Solubilitatea mai mică a compușilor hidratați față de cei anhidri determină desfășurarea în continuare a procesului.

După teoria coloidală (Michaelis 1892) procesul de întărire se datorește formării unor produși de hidratare gelici, care apar la suprafața granulelor de liant, ca urmare a unei reacții directe cu apa a liantului, fără dizolvare. Gelurile se întăresc prin cedarea apei.

Cercetări ulterioare arată că în prima fază a interacțiunii liantului cu apa se formează compuși hidratați metastabili care avînd un surplus de energie liberă sînt termodinamic instabili și se dizolvă în apă formînd soluții suprasaturate în raport cu noii compuși stabili.

Comparînd energia de legătură a elementelor constitutive în compușii anhidri și în compușii hidratați (tabelul 1.3) Petrosian [4] consideră că hidratarea lianților se face predominant prin solubilizare.

Tabelul 1.3

Formula	Natura anion	Energia medie a legăturii Ca—O Kjouli/legăt.	Compuși hidratați				
			Formula compusului	Natura anionului	Energia medie a leg. Ca—O Kjouli/legăt.	Cîștig de energie la trecerea în stare hidratată Kjouli/legăt.
CaO	O^{2-}	537,85	$Ca(OH)_2$	HO^-	592,45	54,60
C_3S	SiO_4^{4-}	556,68	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}17H_2O$	$Si_6O_{17}^{10-}$	588,27	31,59
β-C_2S	SiO_4^{4-}	568,02	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}17H_2O$	$Si_6O_{17}^{10-}$	588,27	20,25
γ-C_2S	SiO_4^{4-}	569,02	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}17H_2O$	$Si_6O_{17}^{10-}$	588,27	19,25
β-CS	$Si_3O_9^{6-}$	582,45	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}17H_2O$	$Si_6O_{17}^{10-}$	588,27	5,82
C_3A	AlO_4^{5-}	534,50	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	$Al(OH)_6^{3-}$	592,45	57,95
CA	AlO_4^{5-}	545,76	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	$Al(OH)_6^{3-}$	592,45	46,69
$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	SO_4^{2-}	651,86	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	SO_4^{2-}	694,54	42,68
$CaSO_4$	SO_4^{2-}	641,82	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	SO_4^{2-}	694,54	52,72
MgO	O^{2-}	499,77	$Mg(OH)_2$	HO^-	540,28	40,51

Variația energiei de legătură la trecerea de la compușii anhidri la compușii hidratați dă indicații asupra capacității de interacțiune a liantului cu apa, cît și asupra stabilității cimentului întărit în raport cu liantul inițial în prezența apei.

1.2. HIDRATAREA PRINCIPALILOR CONSTITUENȚI MINERALOGICI DIN CIMENTUL PORTLAND

1.2.1. **Hidratarea silicaților de calciu**

Silicații de calciu din cimentul portland, $3CaO \cdot SiO_2$ și $2CaO \cdot SiO_2$, prezintă o mare importanță în procesele de întărire a lianților, atît datorită faptului că ei formează cam 75—80% din componenții clincherului de ciment portland, cît și datorită caracteristicilor produselor de hidratare rezultate. Reacția de hidratare a silicaților de calciu ar putea fi scrisă sub forma generală:

$$m\,CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O + (m-x)Ca(OH)_2$$

Mecanismul procesului de hidratare este complex și presupune cunoașterea compoziției alitului și belitului, a stării lor energetice a vitezei de interacțiune cu apa [5]. Este cunoscută reacția mai energică cu apa a silicatului tricalcic în comparație cu a celorlalți silicați de calciu (fig. 1.4). Utilizînd paste cu raportul apă/liant=0,30, după un an gradul de hidratare al C_3S[1] este de aproximativ 95% iar al $\beta-C_2S$ este de aproximativ 75%. Activitarea chimică diferită a silicaților de calciu se datorește bazicității și structurii lor. Introducerea cationilor bivalenți, Ca^{2+}, în rețeaua bioxidului de siliciu determină o distrugere (labilizare) a rețelei (se creează centre de asimetrie). Datorită diferenței mari între intensi-

[1] În Lucrare s-au folosit uneori și următoarele notații prescurtate: $CaO=C$; $SiO_2=S$; $Al_2O_3=A$; $Fe_2O_3=F$; $H_2O=H$; $CaSO_4=C_s$.

tatea cîmpului electrostatic al Si^{4+} și al Ca^{2+}, în legăturile Si—O—Ca, ionul O^{2+} este puternic polarizat de ionul Si^{4+} ceea ce determină slăbirea unor legături ale rețelei, fenomen

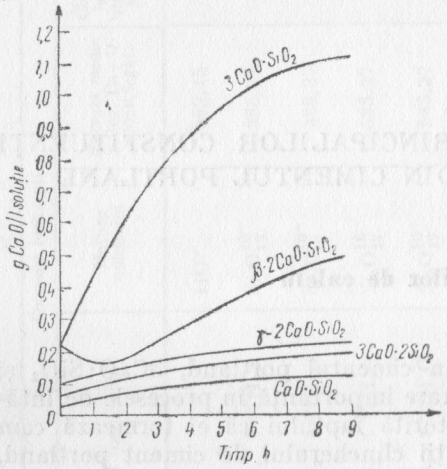


Fig. 1.4. Variația în timp a concentrației CaO în soluție la hidroliza silicaților de calciu.

cu atît mai accentuat cu cît crește raportul CaO/SiO_2. Conținutul în CaO al silicaților este:

mineral	$3Ca \cdot 2SiO_2$ (rankinit) (mineral natural)	$2CaO \cdot SiO_2$	$3CaO \cdot SiO_2$
%CaO	58	65	73

Cînd silicații de calciu vin în contact cu apa, se produce o adsorbție a moleculelor de apă pe suprafață [6] urmată de formarea unui compus chimic hidratat-*hidrat I* — (cu raportul $\frac{CaO}{SiO_2}$ asemănător adsorbantului) care se transformă în *hidrat II* (mai sărac în CaO) și care în timp trece în *hidrat III* compus de tip CSH II.

Hidrosilicații rezultați la hidratarea silicaților de calciu din cimentul portland în perioada comportării lor gelice poartă numele de *gel tobermoritic* datorită marii lor asemănări cu grupul de hidrosilicați naturali de tip tobermoritic [7].

Mc Conell [8] Megaw și Kelsey [9] au stabilit că structura 11,3 Å tobermoritului este stratificată. Fiecare strat este

alcătuit dintr-o parte centrală de $[CaO_2]^{2-}$ iar de o parte și de alta există catene tritetraedrice de $[SiO_4]^{4-}$. Dacă o parte din grupele tritetraedrice sînt înlocuite cu grupări HO^- se formează diferite tipuri de hidrosilicați. Dacă substituția grupelor $[SiO_4]^{4-}$ cu grupe HO^- s-a făcut întîmplător pe ambele părți ale stratului central $[CaO_2]^{2-}$, se poate obține un material aproape amorf.

Raportul CaO/SiO_2 al gelului tobermoritic variază, funcție de concentrația în CaO a soluției în contact cu faza solidă formîndu-se fie hidrosilicați de tip CSH (I), cu raportul $CaO/SiO_2 = 0{,}8 \ldots 1{,}5$, fie hidrosilicați de tip CSH (II) cu raportul $CaO/SiO_2 = 1{,}5 \ldots 2$. Se consideră că hidrosilicații de tipul CSH (II) sînt stabili pînă la o concentrație de 1,09 g CaO/l, iar hidrosilicații de tip CSH (I) sînt stabili pînă la o concentrație de 0,11 g CaO/l sub care se descompun în bioxid de siliciu hidratat și $Ca(OH)_2$. În condiții practice, descompunerea hidrosilicaților se poate produce ca rezultat al filtrării îndelungate a apei prin beton sau în prezența alcaliilor, carbonați sau hidroxizi alcalini, care accelerează solubilizarea $Ca(OH)_2$ și a celorlalte produse de hidratare.

Raportul H_2O/SiO_2 este strîns legat de raportul CaO/SiO_2. La un conținut maxim de apă de cristalizare (2,5 H_2O la 1 mol SiO_2) distanța între straturile rețelei cristaline corespunde la 14 Å și pe măsura îndepărtării apei distanța între straturi scade iar cînd se ajunge la 0,5 mol H_2O pentru 1 mol de SiO_2 distanța între straturi este de 9,35 Å.

Morfologia hidrosilicaților de calciu este variată. Cercetările cu microscopul electronic efectuate de noi arată apariția unor produse de hidratare fără o formă definită care nu prezintă imagine de difracție electronică (fig. 1.5), alături de structuri fibroase (fig. 1.6 și 1.7), plăcuțe hexagonale foarte fine (fig. 1.8) bine cristalizate. Particulele de hidrosilicați de calciu fibroși au lungimi pînă pe la 10 000 Å, lățimi de 100—500 Å, și grosimea de 10—30 Å, caracterizîndu-se prin proprietăți coloide.

Hidroxidul de calciu apare la început sub forma unor sferolite (structură hexagonală | deformată) cu dimensiuni foarte mici (fig. 1.9)| care apoi recristalizează sub forma unor cristale hexagonale (fig. 1.10), contribuind la creșterea rezistențelor mecanice în faza inițială.

Fig. 1.5. Hidrosilicaţi de calciu obţinuţi la hidratarea C_3S în suspensii apoase care nu dau imagine de difracţie electronică, la 7 zile 50 000 ×.

Fig. 1.6. Hidrosilicaţi de calciu obţinuţi la hidratarea C_3S în suspensii la 30 zile, 50 000 ×.

Fig. 1.7. Hidrosilicaţi de calciu obţinuţi la hidratarea C_3S în suspensii la 30 zile, 20 000 ×.

Fig. 1.8. Hidrosilicaţi de calciu obţinuţi la hidratarea C_3S în suspensii la 30 zile, 20 000 ×

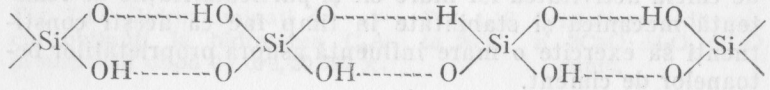
Fig. 1.9. Hidroxid de calciu sub formă de sferolite la 2 ore, 20 000 ×.

Fig. 1.10. Recristalizarea $Ca(OH)_2$ la 28 zile, 20 000×.

Deosebirea în comportarea hidrosilicaţilor de calciu de tip CSH (I) şi CSH (II) se datoreşte în primul rînd diferenţelor în morfologia lor şi în structura suprafeţelor lor [7].

Suprafaţa specifică a gelului tobermoritic din pastele de silicaţi puri şi din pastele de ciment este foarte apropiată şi a fost determinată de Taylor ca fiind cuprinsă între $1 \cdot 10^5$ şi $4{,}5 \cdot 10^5$ m^2/kg [7], ceea ce duce la o mărime medie a particulelor constituente (presupuse sferice) de 80—100 Å. Suprafaţa specifică creşte cînd raportul CaO/SiO_2 scade.

Se consideră că în structura gelurilor de hidrosilicaţi elementele fundamentale sînt lanţurile de silice compuse din grupe $[SiO_4]^{4-}$ legate după direcţie axială prin polimerizare sau policondensare. După Bernal [10] priza pastei de ciment portland ar avea loc în urma formării unor anioni de tipul $[H_2SiO_4]^{2-}$ cu tendinţa de agregare prin intermediul legăturilor de hidrogen:



Cercetări recente [11] pun în evidență existența unor structuri policondensate, rezistențele mecanice fiind legate de gradul de policondensare. Creșterea raportului CaO/SiO_2 micșorează gradul de policondensare al anionilor polisilicatici.

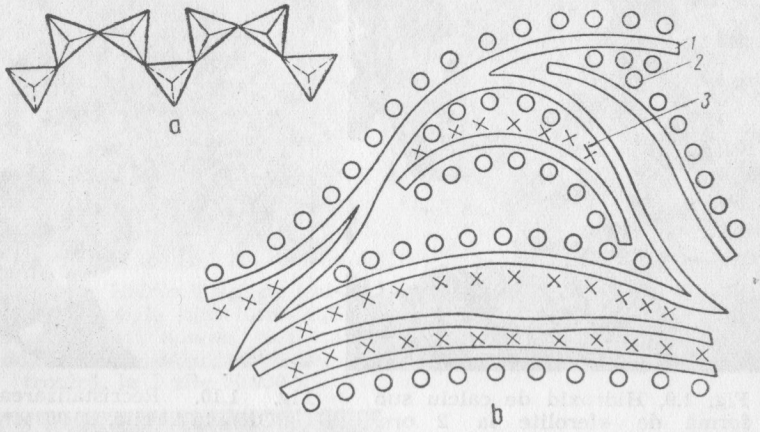


Fig. 1.11. Lanțuri triple de $[SiO_3]\infty$ (*a*), model de structură determinat de hidrosilicații de calciu (*b*):

1 — lanțuri de hidrosilicați; *2* — apă adsorbită; *3* — apă intercalată și legătură de hidrogen.

Lanțurile (fig. 1.11 *a*) pot fi legate între ele prin pelicule de apă, prin legături de hidrogen sau prin legături chimice formînd cristale cu dimensiuni variabile. După Sereda [12] hidrosilicații de calciu determină formarea unor structuri ca cele din fig. 1.11, *b*.

1.2.2. Hidratarea aluminaților și a feritaluminaților de calciu

Cu toate că în cimentul portland aluminații de calciu și fazale feritice se găsesc în proporții mici în raport cu silicații de calciu activitatea lor mare cît și particularitățile de rezistență mecanică și stabilitate în timp fac ca acești constituenți să exercite o mare influență asupra proprietăților betoanelor de ciment.

Din datele existente în literatura de specialitate cît și din cercetări efectuate de noi asupra hidratării aluminatului tricalcic, $3CaO \cdot Al_2O_3$, în lipsa și în prezența ghipsului, în condiții variabile de hidratare se constată transformările esențiale subliniate mai jos.

În primele stadii de hidratare ale $3CaO \cdot Al_2O_3$ se formează hidroaluminați hexagonali din seria $C_2AH_x - C_4AH_y$ ($x = 8 \ldots 10$ iar $y = 13 \ldots 19$) așa cum se vede în fig. 1.12. Formarea unui anumit tip de hidroaluminat hexagonal la aceeași temperatură de lucru este condiționată de umiditatea mediului și de concentrația soluției în $Ca(OH)_2$ care determină echilibrele de fază. Transformarea hidroaluminaților de calciu hexagonali în hidroaluminat de calciu cubic este accelerată de creșterea temperaturii, de creșterea raportului CaO/Al_2O_3 din soluție, de prezența alcaliilor.

Cercetări efectuate de noi arată posibilitatea cristalizării directe a $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ cubic:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

la temperatura de 90°C așa cum se vede în fig. 1.13 și în roentgenograma din fig. 1.14 în care apar liniile de 5,15 Å

Fig. 1.12. Hidroaluminați de calciu obținuți la hidratarea C_3A în suspensii după 24 ore, 20 000 ×.

Fig. 1.13. Cristalizarea directă, la 90°C, a $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ cubic.

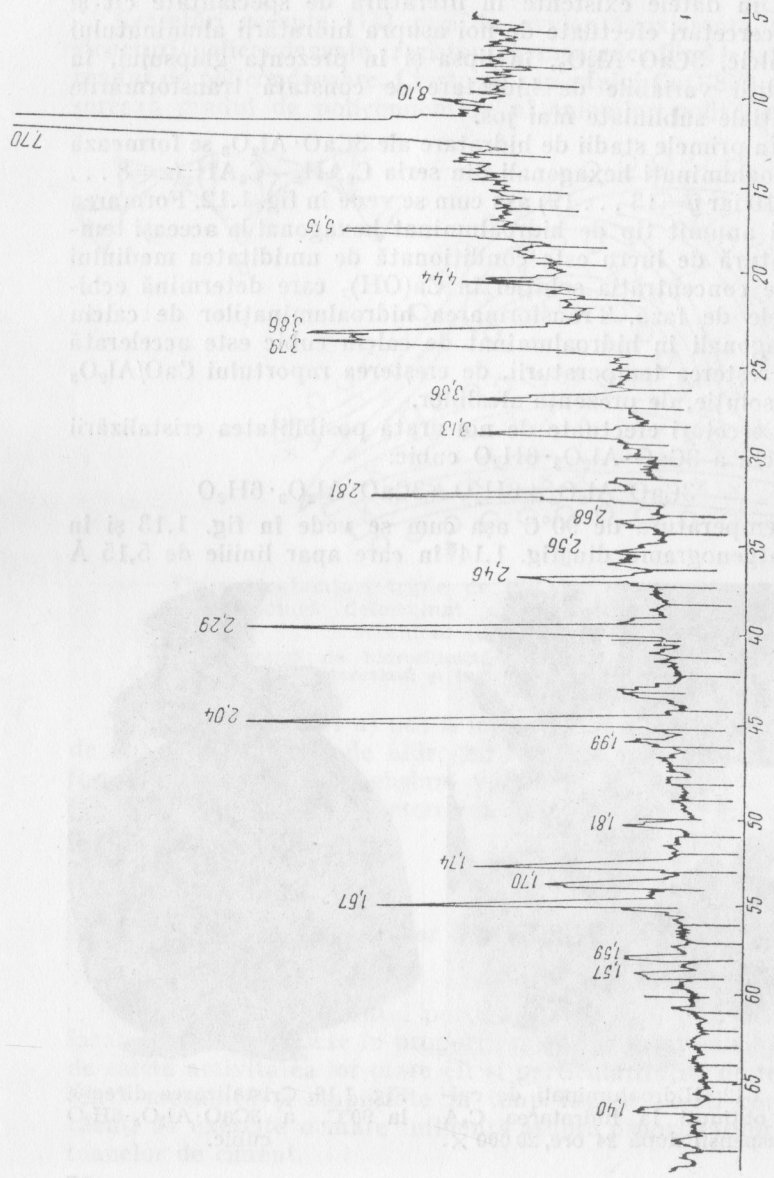


Fig. 1.14. Roentgenograma produselor de hidratare ale C_3A în paste la 90°C.

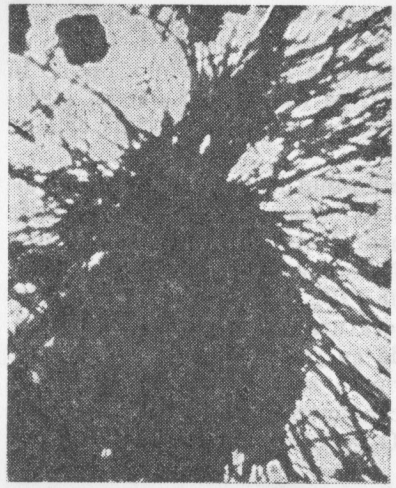


Fig. 1.15. Formarea compusului $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, la 20 min, 3 000 ×.

2,81 Å 2,29 Å 2,04 Å 1,81 Å caracteristice hidroaluminatului de calciu cubic și linia de 7,70 Å care ar putea aparține fie $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ (7,9 Å) fie $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ (7,6 Å).

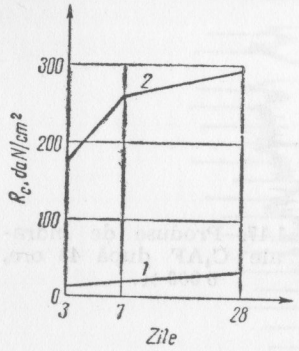


Fig. 1.16. Rezistența la compresiune a cimentului din C_3A(*1*) și din $C_3A \times 5\%$ $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$(*2*), cu raport $\frac{a}{c} = 0{,}55$.

Prezența ghipsului determină apariția hidroaluminatului de calciu trisulfatic $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (fig. 1.15) care conferă produselor bune proprietăți mecanice în special în perioada inițială de întărire (fig. 1.16) [13]. Structura cristalină (simetrie trigonală) și morfologia variată a etrin-

gitului au un mare rol în a imprima anumite proprietăţi betonului. În prezenţa unor concentraţii mici în $CaSO_4$ şi $Ca(OH)_2$ dimensiunile ajung pînă la 200 μm în timp ce în prezenţa unor concentraţii mari în $CaSO_4$ şi $Ca(OH)_2$ etringitul apare în cristale submicroscopice cu proprietăţi coloide (§ 9.3).

Spre deosebire de hidroaluminatul de calciu monosulfatic $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 13H_2O$ (care apare în anumite condiţii la hidratarea cimenturilor) etringitul are o mult mai mare stabilitate. Multe cercetări arată că etringitul este stabil chiar la o umiditate relativă de 12% şi temperatură normală, cît şi la încălzire pînă la temperatura de aproximativ 80°C [4].

Fazele feritice, soluţie solidă cu compoziţia $6CaO \cdot xAl_2O_3 \cdot yFe_2O_3$, la temperatura normală sînt mult mai puţin active decît $3CaO \cdot Al_2O_3$, viteza interacţiunii cu apa fiind în ordinea: $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 > 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 > 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 > 2CaO \cdot Fe_2O_3$.

În multe lucrări se subliniază că la hidratarea feritaluminatului tetracalcic, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, se formează soluţii solide instabile de hidroaluminaţi şi hidroferiţi hexagonali $4CaO(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot nH_2O$ cu tendinţa de trecere în $3CaO(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot nH_2O$ cristalizaţi cubic. În prezenţa ghip-

Fig. 1.17. Produse de hidratare ale C_4AF după 48 ore, 6 000 ×.

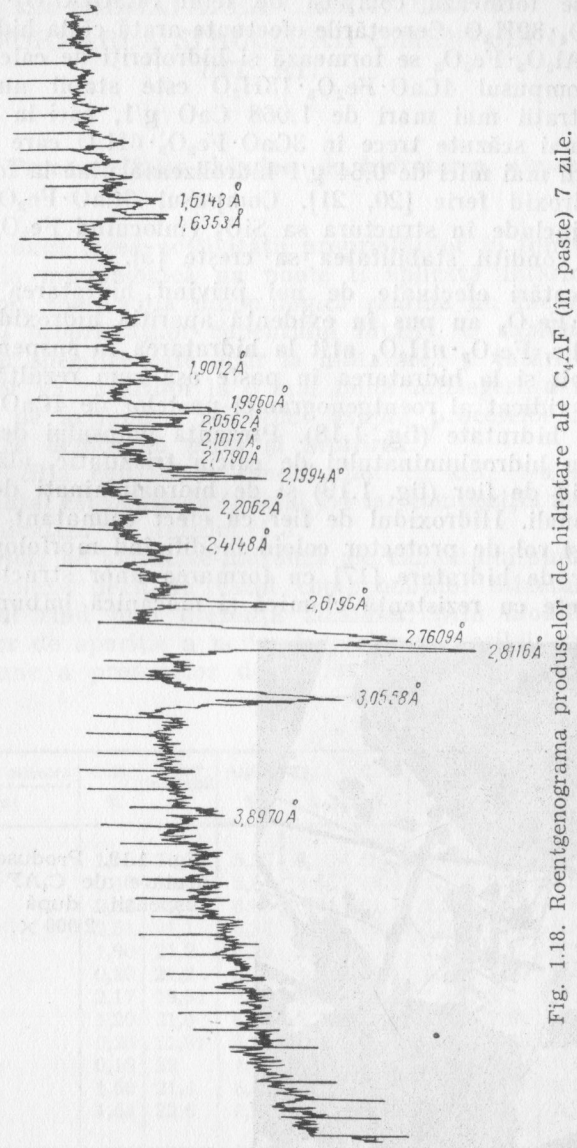


Fig. 1.18. Roentgenograma produselor de hidratare ale C_4AF (în paste) 7 zile.

sului se formează compuşi de felul $3CaO(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. Cercetările efectuate arată că la hidratarea $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ se formează şi hidroferiţi de calciu [14]. Dar compusul $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$ este stabil numai la concentraţii mai mari de 1,068 CaO g/l, căci la concentraţii mai scăzute trece în $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ care la concentraţii mai mici de 0,64 g/l hidrolizează pînă la formarea de hidroxid feric [20, 21]. Compusul $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ poate include în structura sa SiO_2 (înlocuind Fe_2O_3) şi în aceste condiţii stabilitatea sa creşte [5].

Cercetări efectuate de noi privind hidratarea $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ au pus în evidenţă apariţia hidroxidului de fier gelic, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, atît la hidratarea în suspensii (fig. 1.17) cît şi la hidratarea în paste aşa cum rezultă şi din fondul ridicat al roentgenogramei pastelor de $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ hidratate (fig. 1.18). Prezenţa ghipsului determină apariţia hidroaluminatului de calciu trisulfatic, alături de hidroxid de fier (fig. 1.19) şi de hidroaluminaţi de calciu hexagonali. Hidroxidul de fier cu efect colmatant îndeplineşte şi rol de protector coloid modificînd morfologia produselor de hidratare [17] cu formarea unor structuri mai compacte cu rezistenţă chimică şi mecanică îmbunătăţită.

Fig. 1.19. Produse de hidratare ale C_4AF+ghips în suspensii după 48 ore. 2 000 ×.

1.3. HIDRATAREA CIMENTULUI ŞI FORMAREA STRUCTURII CIMENTULUI ÎNTĂRIT

1.3.1. Procese fizico-chimice la hidratarea cimentului

Chiar dacă legea aditivităţii proprietăţilor în funcţie de compoziţia mineralogică nu poate fi aplicată întăririi cimenturilor, compoziţia mineralogică rămîne un factor hotărîtor al proprietăţilor cimentului întărit. O subliniere a condiţiilor specifice care apar la hidratarea şi întărirea cimenturilor va contribui la o mai bună înţelegere a mecanismului de acţiune a aditivilor asupra proceselor fizico-chimice ce determină priza şi întărirea.

Compoziţia chimică a cimenturilor cu care s-a lucrat experimental este dată în tabelul 1.4 iar compoziţia mineralogică calculată în tabelul 1.5.

Procesele de hidratare-hidroliză ale cimentului sînt mult mai complexe decît în cazul componenţilor mineralogici, în primul rînd prin prezenţa alcaliilor, prin modificarea condiţiilor de apariţie a noilor faze şi prin posibilitatea de interacţiune a produselor de hidratare, cu consecinţe.

Tabelul 1.4

Compoziţia chimică / Ciment	P.C. %	SiO_2+ insolubil %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	SO_3 %	K_2O %	Na_2O %
P_1	1,50	21,10	5,35	2,50	65,7	0,85	2,80	0,33	0,10
P_2	0,40	21,4	5,05	3,45	68,6	1,10	2,20	0,30	0,12
P_3	2,43	19,37	6,09	6,04	61,7	1,39	2,35	0,60	0,36
P_4	2,51	21,1	6,36	3,18	62,1	1,39	2,52	0,61	0,34
P_5	1,90	21,2	6,20	2,71	63,9	1,19	1,97	0,38	0,35
P_6	0,20	21,2	5,81	4,8	66,4	1,40	2,60	0,43	0,22
P_7	2,17	19,54	7,08	3,03	65,4	1,69	3	0,33	0,41
P_8	1,20	21,0	6,40	2,7	64,0	1,21	2,60	0,50	0,32
P_9	0,20	21,01	5,80	4,78	66,6	1,40	2,70	0,44	0,30
P_{10}	0,10	23	4,53	5,88	63,9	1,35	2	0,31	0,42
P_{11}	1,60	21,4	6,14	3,40	63,9	1,70	1,06	0,43	0,35
P_{12}	1,54	22,6	6,76	3,01	60,9	1,14	1,35	0,37	0,32

Tabelul 1.5

Compoziția mineralogică / Ciment	C_3S %	βC_2S %	C_3A %	C_4AF %	$CaSO_4$ %	Suprafața specifică cm^2/g
P_1	60	20	12	8	4,7	2 960
P_2	75	6	8	11	3,2	3 080
P_3	57,5	18,2	5,80	18,5	3,0	3 200
P_4	47,5	26	17	9,5	5,90	3 200
P_5	57	22,0	12,5	8,5	4,25	3 300
P_6	63,5	14,5	7,5	14,5	3	5 150
P_7	71	45	14,5	10	2,50	5 300
P_8	59	16,5	12,5	12	4,50	3 100
P_9	62,5	14,5	7,5	15,5	3,0	3 200
P_{10}	42	35	5,5	17,5	2,7	2 960
P_{11}	67	13,5	10,5	9	2,6	3 010
P_{12}	63	14,5	12,5	10	3,2	2 980

Prezența alcaliilor din ciment modifică forța ionică a soluțiilor (v. cap. 3) și micșorează sensibil solubilitatea $Ca(OH)_2$ (tabelul 1.6). Solubilitatea $Ca(OH_2)$ este influențată de prezența $CaSO_4$ (fig. 1.20).

Compoziția fazei lichide în echilibru cu cimentul în curs de întărire este alta decît în cazul constituenților mineralogici studiați separat. Astfel în primele zile faza lichidă este o soluție de hidroxid de calciu, sulfat de calciu, hidroxizi de sodiu și potasiu. Cît timp există sulfat de calciu se produce și reacția:

$$CaSO_4 + MOH = M_2SO_4 + Ca(OH)_2$$

unde M este Na sau K trecuți treptat în soluție din clincher. Existența $CaSO_4$ neutralizează acțiunea alcaliilor care ar putea determina o accelerare a prizei. Cînd tot sulfatul de

Tabelul 1.6

Soluție		20°C					40°C			
NaOH	g/l	1,001	2,10	4,14	6,14	8,36	2,00	5,98	8	10
CaO	g/l	0,78	0,52	0,28	0,19	0,15	0,40	0,01	0,05	0,03
KOH	g/l	1,15	2,31	4,18	5,86	8,62	1,12	4,13	5,68	11,1
CaO	g/l	0,85	0,61	0,38	0,27	0,18	0,69	0,28	0,20	0,01

calciu a fost legat sub formă de hidrosulfoaluminați de calciu, faza lichidă este o soluție de KOH și NaOH saturată sau suprasaturată în raport cu $Ca(OH)_2$ astfel încît concentrația

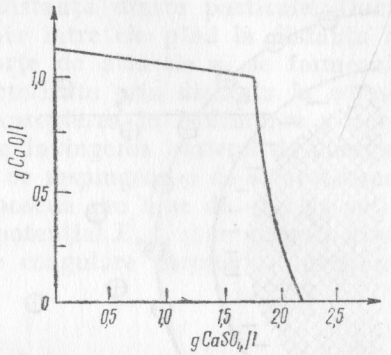


Fig. 1.20. Solubilitatea $Ca(OH)_2$ în prezența $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ la 25°C.

soluției în $Ca(OH)_2$ descrește, în timp ce concentrația în alcalii crește (tabelul 1.6).

Dacă în cazul cimentului curat în soluție s-au găsit doar cantități mici de Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 în prezența unor aditivi se pot forma complecși solubili.

Hidroaluminații și hidroferiții de calciu pot forma chiar la temperatura normală, în prezența anionilor: SO_4^{2-} CO_3^{2-} SiO_3^{2-} Cl^-, combinații complexe, a căror formulă generală este: $3CaO \cdot R_2O_3 \cdot nCaX \cdot mH_2O$ în care R=Al, Fe; X=anion (bivalent); n=1 sau 3 iar m=10 . . . 12 sau 30 . . . 32.

De asemenea, hidroaluminații de calciu și hidroferiții de calciu, formează soluții solide de tipul:

$3CaO \cdot R_2O_3 \cdot nCa(OH)_2 \cdot mH_2O \leftrightarrow 3CaO \cdot R_2O_3 \cdot nCaX \cdot mH_2O$

în care n are valoarea 1 . . . 3.

În condițiile tratamentului termic, sau la temperatură normală în timp îndelungat, se pot forma hidrogranați cu formula generală $3CaO \cdot (1-x)Al_2O_3 \cdot xFe_2O_3 \cdot zSiO_2(6-2z)H_2O$ cu consecințe asupra stabilității cimentului întărit.

1.3.2. Proprietăți structural mecanice ale suspensiilor și pastelor de ciment

Apariția și dezvoltarea proprietăților structural-mecanice în astfel de sisteme polidisperse și polifazele este rezultatul

formării structurilor de coagulare, de coagulare-cristalizare și de condensare-cristalizare, determinate la rîndul lor de natura și intensitatea forțelor existente în aceste sisteme.

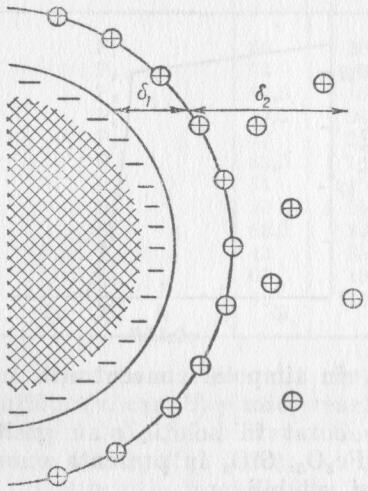


Fig. 1.21. Formarea stratului dublu electric la suprafața particulelor de ciment.

La contactul granulelor de ciment cu apă prin trecerea unor ioni în soluție, prin adsorbția ionilor din soluție pe suprafața solidă sau prin disocierea unor grupări de la suprafața granulelor solide, se formează un dublu strat electric (fig. 1.21) care constă dintr-o parte compactă cu grosimea $\delta_1 (\approx 10^{-8}$cm) și un strat mobil cu grosimea δ_2.

Valoarea potențialului electrocinetic (care ia naștere la mișcarea fazelor) este dată de expresia:

$$\mu = \frac{4\pi\rho_s\delta_2}{D}, \qquad (1.4)$$

în care:

ρ_s este densitatea sarcinilor în stratul de suprafață imobil;
δ_2 — grosimea stratului difuz;
D — constanta dielectrică a mediului.

Grosimea stratului dublu electric difuz variază în funcție de compoziția mediului după relația:

$$\delta_2 = \sqrt{\frac{DRT}{8\pi F^2 c Z^2}}, \qquad (1.5)$$

în care:

D este constanta dielectrică a mediului;
R — constanta generală a gazelor;
T — temperatura absolută;
c — concentrația electrolitului în soluție;
Z — valența ionilor;
F — numărul lui Faraday.

Forțele electrostatice, forțele van der Waals, forțele capilare și forțele gravitaționale vor determina apariția *structurilor de coagulare* a căror caracteristici structural-mecanice depind în primul rînd de distanța dintre particule. Dacă două particule se pot apropia între ele pînă la distanța h (fig. 1.22) între ele apar forțe de atracție și se formează structuri de coagulare, caracterizate prin distanța h_2 corespunzătoare energiei E'_{min}. Apropierea în continuare a particulelor este condiționată de învingerea barierei de energie E_{max}, determinată de forțele de respingere și de structurarea lichidului. Dacă particulele posedă sau li se dă energia suficientă ele înving bariera de potențial E_{max} și se apropie pînă la h_{min} formînd structuri de coagulare apropiată corespunzătoare energiei E_{min}.

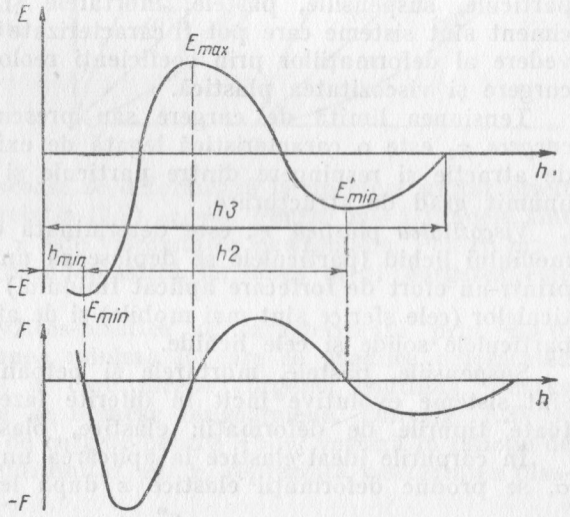


Fig. 1.22. Variația curbelor de energie potențială în funcție de distanță, în procesele de coagulare.

Dacă $F(h)$ este forța totală a interacțiunii între două particule la distanța h una de alta, atunci energia liberă acumulată în stratul dintre aceste particule pe seama lucrului mecanic de apropiere a lor pînă la distanța h_2 este:

$$E'_{min} = \int_{h_2}^{\infty} F(h)dh, \qquad (1.6)$$

cînd se produce coagularea la distanța h_2. Pentru ca particulele să se apropie la distanța h_{min} se efectuează un lucru mecanic suplimentar corespunzător:

$$E_{min} = \int_{h_{min}}^{h_2} F(h)dh. \qquad (1.7)$$

Pentru a desprinde particulele din acest sistem structural trebuie cheltuită o energie $\Delta E = (E_{max} - E_{min})$ care caracterizează rezistența sistemului structurat prin coagulare apropiată. Compactitatea structurilor de coagulare, pe care se dezvoltă ulterior structurile de policondensare și cristalizare, au o influența esențială asupra proprietăților cimentului întărit.

Ca urmare a forțelor de atracție și respingere dintre particule, suspensiile, pastele, mortarele și betoanele de ciment sînt sisteme care pot fi caracterizate din punctul de vedere al deformațiilor prin coeficienți reologici: limita de curgere și viscozitatea plastică.

Tensiunea limită de curgere sau prescurtat *limita de curgere* τ_0 este o caracteristică legată de existența forțelor de atracție și respingere dintre particule și determină un anumit grad de structurare.

Viscozitatea plastică η_p este determinată de viscozitatea mediului lichid (particulele se deplasează una față de alta printr-un efort de forfecare aplicat fluidului) de forma particulelor (cele sferice sînt mai mobile) și de afinitatea dintre particulele solide și cele lichide.

Suspensiile, pastele, mortarele și betoanele de ciment sînt sisteme evolutive încît în diferite faze pot prezenta toate tipurile de deformații: elastice, plastice, vîscoase.

În corpurile ideal elastice la aplicarea unui efort unitar σ, se produc deformații elastice ε după legea:

$$\varepsilon = \frac{\sigma^m}{E} \qquad (1.8)$$

în care E se numește modul de elasticitate iar pentru $m=1$ ecuația (1.8) reprezintă legea lui Hooke.

Deformațiile de curgere ale sistemelor structurate sau nestructurate sînt descrise de relația generală:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\eta_c}(\tau - \tau_0)^m \qquad (1.9)$$

unde:

$\frac{dv}{dx}$ este gradientul vitezei de curgere;

η_c — constanta reologică — viscozitatea de curgere;

τ_0 — limita de curgere;

τ — tensiunea aplicată;

m — coeficient a cărui valoare fixează tipul de curgere.

Diferitele tipuri de curgere sînt reprezentate în fig. 1.23.

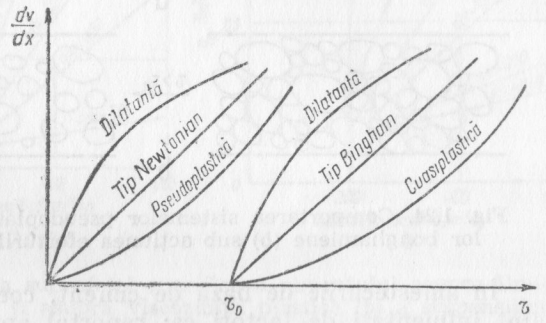


Fig. 1.23. Variația vitezei de curgere în funcție de tensiunea aplicată pentru diferite sisteme.

Fluidele vîscoase se deformează la un efort unitar oricît de mic iar în relația (1.9), $\tau_0 = 0$. Pentru $m=1$ fluidele sînt newtoniene iar η este viscozitatea newtoniană. Pentru $m>1$ curgerea este pseudoplastică iar dacă $m<1$ curgerea este dilatantă.

Sistemele vîscos-plastice se caracterizează prin $\tau_0 \neq 0$, τ_0 fiind tensiunea minimă la care se produce deformarea remanentă sau la care începe curgerea continuă. Pentru $m=1$ sistemele se numesc binghamiene. Din fig. 1.23 se vede că viteza de curgere pentru $\tau > \tau_0$ variază în funcție de valoarea efortului unitar iar η_c reprezintă viscozitatea plastică la curgere.

Deformații pseudoplastice prezintă soluțiile și gelurile din polimeri cu particule anizometrice (fig. 1.24, *a*) care în poziția de repaos au macromoleculele în starea de energie minimă iar la aplicarea unui efort se orientează și apoi se deplasează uniform.

Fluidele dilatante au o comportare inversă căci particulele sînt înconjurate de pelicule de lichid care la aplicarea unui efort se distrug iar deplasarea particulei se face mai greu.

Sistemele binghamiene (fig. 1.24, *b*) în repaos au o anumită structurare, iar pentru desprindere este necesar un efort τ_0 după care începe curgerea (fig. 1.24, *b*).

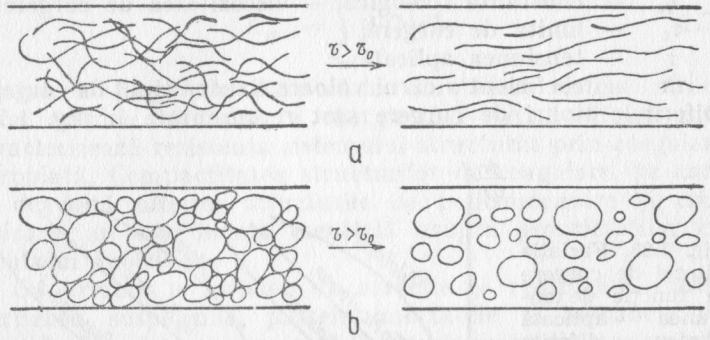


Fig. 1.24. Comportarea sistemelor pseudoplastice (*a*) și acelor bonghamiene (*b*) sub acțiunea eforturilor mecanice.

În amestecurile de bază de ciment, coeficienții reologici sînt influențați de factori ca: raportul apă/ciment, finețea de măcinare a cimentului, compoziția chimică și mineralogică a cimentului, modul de amestecare, timpul de hidratare etc.

Pentru cantități de apă mai mici decît necesarul unei umeziri complete coeziunea sistemului este mică, iar pentru raporturi apă/ciment mai mari de 0,5—0,6 cînd apa liberă formează un mediu continuu limita de curgere tinde spre zero.

Suprafața specifică a cimentului influențează mult τ_0 și η_p așa cum rezultă din fig. 1.25 [18].

Influența compoziției chimice și mineralogice a cimentului a fost studiată de autor iar determinările experimentale subliniază că limita de curgere și viscozitatea plastică cresc cu creșterea conținutului în aluminat tricalcic pentru aceeași finețe de măcinare și la același raport apă/ciment [19].

Variația în timp a coeficienților reologici prezintă o deosebită importanță pentru punerea în lucrare a acestor sisteme evolutive. Cercetările efectuate de noi cu cimentul P_1 (tabelul 1.5) la viscozimetrul cu cilindri coaxiali, arată că atît limita de curgere, cît și viscozitatea plastică variază

sensibil cam după o jumătate de oră de la amestecare, iar după circa două ore curba de deformare a sistemului este cea a unui sistem structurat (fig. 1.26).

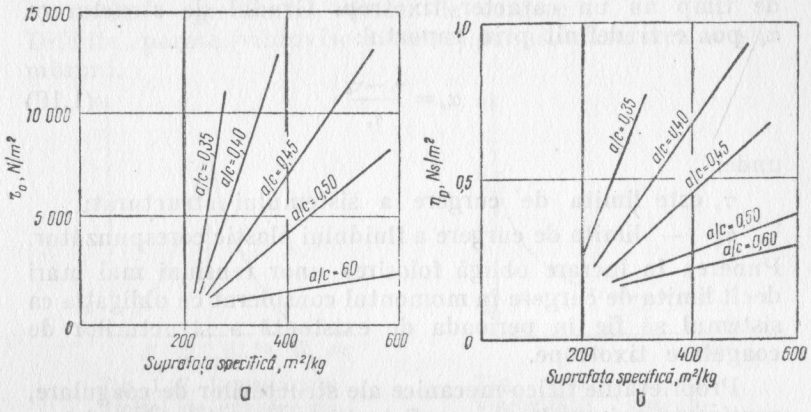


Fig. 1.25. Influența suprafeței specifice a cimentului asupra limitei de curgere (*a*) și asupra viscozității plastice (*b*) a suspensiilor de ciment.

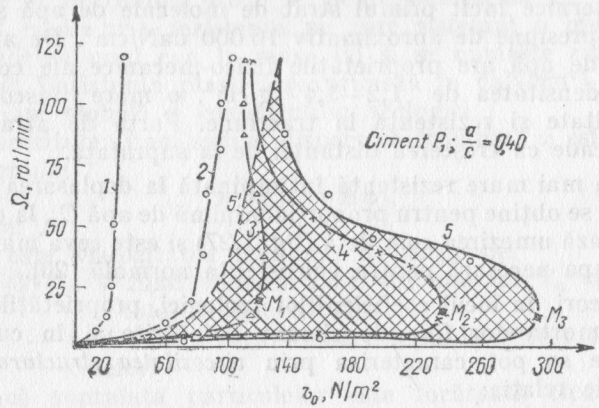


Fig. 1.26. Variația în timp a coeficienților reologici:
1—$t=0$; *2*—$t=1$ h; *3*—$t=2$ h; *4*—$t=3$ h;
5—$t=3{,}5$ h.

În punctele M_1, M_2, M_3, structura este distrusă (pentru eforturile unitare τ_1, τ_2, τ_3 și sistemul redevine fluid plastic ai cărui coeficienți reologici variază după curba punctată $5'$. Rezultă că structurile de coagulare într-o anumită perioadă de timp au un caracter tixotrop. Gradul de structurare α_s poate fi definit prin raportul:

$$\alpha_s = \frac{\tau_s - \tau_0}{\tau_s} \tag{1.10}$$

unde:

τ_s este limita de curgere a sistemului structurat;

τ_0 — limita de curgere a fluidului plastic corespunzător.

Punerea în lucrare obligă folosirea unor tensiuni mai mari decît limita de curgere în momentul considerat cu obligația ca sistemul să fie în perioada de existență a structurilor de coagulare tixotrope.

Proprietățile fizico-mecanice ale structurilor de coagulare, exprimate prin valoarea coeficienților reologici, sînt determinate de potențialul electrocinetic și de forțele interfazice manifestate prin adsorbția peliculelor de apă la suprafața particulelor solide. Forțele interfazice care determină adsorbția peliculelor de apă la suprafața cimentului sînt atît de puternice încît primul strat de molecule de apă se află sub o presiune de aproximativ 10 000 daN/cm^2. De aceea o astfel de apă are proprietățile fizico-mecanice ale corpului solid: densitatea de 1,2—1,4 g/cm^3, o mare viscozitate, elasticitate și rezistență la tracțiune. Forța de atracție a apei scade cu creșterea distanței de la suprafață.

Cea mai mare rezistență întîmpinată la deplasarea particulelor se obține pentru proporția minimă de apă C_m la care se realizează umezirea completă (fig. 1.27) și este ceva mai mică decît apa necesară pentru consistența normală [20].

Uneori, în locul coeficienților reologici, proprietățile pastelor, mortarelor fine de ciment neîntărite și în curs de întărire se pot caracteriza prin *viscozitatea structurală* η_s dată de relația:

$$\eta_s = \eta_m + \frac{\eta_0}{dv/dx} \tag{1.11}$$

în care:

η_m este viscozitatea sistemului nestructurat și corespunde valorii minime a η_s după graficul din fig. 1.28;

dv/dx — gradientul vitezei de curgere.

Diferite aparate (vibrovîscozimetre) permit măsurarea acestei mărimi.

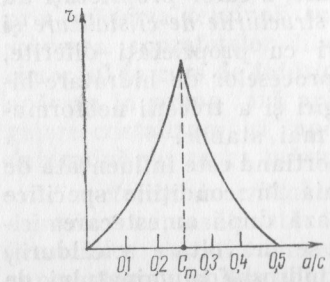


Fig. 1.27. Dependența limitei de curgere de raportul a/c.

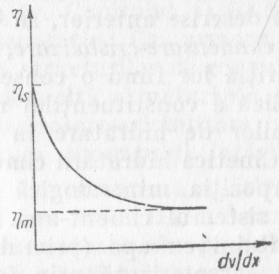


Fig. 1.28. Variația viscozității sistemelor structurate în funcție de viteza de deformare.

Rezistența pastelor, mortarelor și betoanelor de ciment înainte și în timpul prizei se poate determina cu plastometrul conic prin rezistența pe care sistemul o opune la pătrunderea unui con în masa lui și se numește *rezistență plastică*. Rezistența plastică (exprimată în daN/cm^2) este o exprimare globală a coeficienților reologici.

Viscozitatea unui sistem dispers nestructurat η este dată de formula:

$$\eta = \eta_0(1 + K\varphi), \tag{1.12}$$

în care:

η_0 este viscozitatea mediului de dispersie;

$\varphi = V/V_0$, V fiind volumul fazei disperse iar V_0 volumul total al sistemului;

K — coeficient a cărui valoare depinde de forma particulelor.

Dacă suprafața particulelor este încărcată electric se poate produce o creștere suplimentară a viscozității deoarece mișcarea liberă este stînjenită de atmosfera ionică difuză din mediul dispersant.

1.3.3. Întărirea cimentului. Structura cimentului întărit

Structurile de coagulare prezintă o mare importanță în tehnologiile de punere în lucrare a produselor pe bază de ciment, cît și în dirijarea formării ulterioare a structurii, ele alcătuind „matricea" noului produs.

Pe baza structurilor de coagulare, a căror proprietăți au fost descrise anterior, se dezvoltă *structurile de cristalizare* și de *condensare-cristalizare*, structuri cu proprietăți diferite, apariția lor fiind o consecință a proceselor de hidratare-hidroliză a constituenților mineralogici și a trecerii neoformațiunilor de hidratare în sisteme mai stabile.

Cinetica hidratării cimentului portland este influențată de compoziția mineralogică a acestuia în condițiile specifice din sistemul ciment-apă. Prima fază după amestecarea cimentului cu apa (primul maxim se dezvoltare a căldurii) este caracterizată prin formarea hidrosulfoaluminatului de calciu trisulfatic care se formează la suprafața granulelor de ciment și apoi în spațiul intergranular. După 6—10 ore de la amestecare cu apă se constată un alt maxim de dezvoltare a căldurii de hidratare și corespunde hidratării alitului și formării în continuare a etringitului. În cazul cimenturilor cu un conținut ridicat în $3CaO \cdot Al_2O_3$ se constată un al treilea efect exoterm pronunțat care corespunde hidratării acestui component după consumarea ghipsului.

Prezența aditivilor chimici poate modifica mult cinetica hidratării prin modificarea proprietăților soluțiilor în contact cu cimentul de aceea influența lor depinde și de faza în care ei s-au introdus în cimentul în curs de hidratare.

În compoziția cimentului hidratat și în curs de hidratare predomină gelul tobermoritic care coexistă cu hidroaluminații de calciu și cu hidroxidul de calciu (ultimul în proporție de 15—20% din totalul compușilor). Suprafața specifică a gelului din ciment este de aproximativ 220 m^2/g (depinde puțin de compoziția cimentului), cu o porozitate de aproximativ 28%, cu un volum specific de 0,567 cm^3/g caracterizîndu-se printr-o mare energie superficială.

Excesul de energie liberă ΔG este direct proporțional cu tensiunea superficială γ și cu suprafața S:

$$\Delta G = \gamma S \qquad (1.13)$$

Procesul de întărire al cimenturilor este rezultatul a două acțiuni contrarii:

— *creșterea suprafeței specifice* prin hidratarea cimentului ca urmare a instabilității termodinamice a componenților anhidri în contact cu apa;

— *consolidarea noilor formațiuni și agregarea lor* ca urmare a tendinței de scădere a energiei libere care se realizează fie prin scăderea tensiunii superficiale (v. Capitolul 4) fie prin scăderea suprafețelor libere de separație. Ca urmare, în cimentul în curs de întărire pe baza structurilor de coagulare apărute în prima fază apar și se dezvoltă structuri de coagulare-cristalizare și apoi de condensare-cristalizare care determină în mare măsură structura cimentului întărit.

Structurile de cristalizare apar ca urmare a existenței soluțiilor suprasaturate în raport cu noile faze. Apariția germenilor de cristalizare este determinată de gradul de suprasaturare al soluțiilor. Creșterea ulterioară a germenilor de cristalizare este condiționată de difuziunea ionilor sau moleculelor din soluție spre centrele de cristalizare apărute în prima fază (§ 3.2.1). Prezența interfețelor străine cu o mare energie superficială influențează mult procesul de nucleație și de dezvoltare a noilor faze. Natura cristalochimică a interfețelor influențează coeziunea și starea de tensiune a sistemului (v. fig. 1.34—1.36). Procesele de recristalizare determină modificarea numărului, dimensiunilor și simetriei cristalelor.

Structurile de condensare-cristalizare apar ca urmare a reacțiilor de policondensare cu formarea unor rețele spațiale cu legături puternice ale noilor faze de hidratare. Gradul de policondensare al hidrosilicaților de calciu depinde de bazicitatea lor și a liantului anhidru cum și de cinetica procesului de hidratare-hidroliză. Apariția structurilor de condensare-cristalizare este însoțită de creșterea rezistențelor mecanice, a deformațiilor elastice caracteristice unor astfel de structuri.

Compoziția complexă a cimentului, natura variată a produselor de hidratare, evoluția continuă a proceselor fizico-chimice, fac ca proprietățile produselor pe bază de ciment să varieze continuu funcție de structura și compoziția lor.

Fig. 1.29. Structura cimentului întărit în paste (replici) la 3 zile, 5 000 ×.

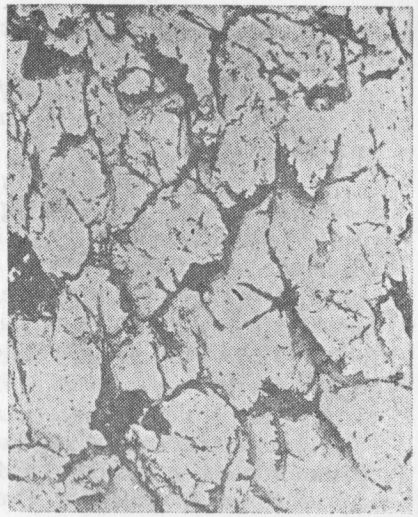


Fig. 1.30. Structura cimentului întărit în paste (replici) la 30 zile, 5 000 ×.

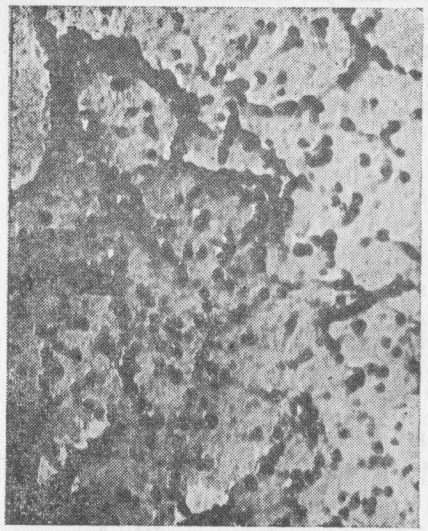


Fig. 1.31. Structura cimentului întărit în paste (replici) la 30 zile, 25 000 ×.

Fig. 1.32. Structura cimentului întărit în paste (replici) la 30 zile, 50 000 ×.

Structura cimentului întărit este cea a unui sistem eterogen, polifazal şi polidispers, în care atît forţele de legătură chimică cît şi forţele de energie superficială contribuie în mod diferit în determinarea proprietăţilor, funcţie şi de timpul de întărire care condiţionează gradul de dezvoltare a structurilor de condensare-cristalizare.

Cercetările efectuate de noi cu microscopul electronic arată că, prin întărire, morfologia produselor de hidratare ale cimentului se schimbă mult întrucît prin agregare apar concreşteri şi forme variate: foi, piramide, structuri grăunţoase cu dimensiuni variabile asemănătoare dendritelor din metale aşa cum rezultă din fig. 1.29 şi fig. 1.30. La o mărire de 25 000 × (fig. 1.31) şi 50 000 × (fig. 1.32) se constată în structura cimentului întărit cu raportul apă/ciment egal cu 0,40 distribuţia neregulată a porilor capilari.

Din examinarea figurilor prezentate rezultă că în structurile cu aglomerări cristaline apar *interfeţe* iar legăturile de la suprafaţa de separaţie sînt distribuite diferit decît în interiorul cristalului chiar dacă sînt de aceeaşi natură (fig. 1.33). Defectele la interfeţe cresc cu mărimea acestora. Tensiunile care apar cresc, de asemenea, cu lungimea interfeţei. Din astfel de motive proprietăţile solidelor policristaline se îmbunătăţesc cu micşorarea dimensiunilor grăunţilor cristalini. Natura interfeţelor are un mare rol în coeziunea şi caracteristicile solidelor polifazale şi polidisperse de tipul cimentului întărit.

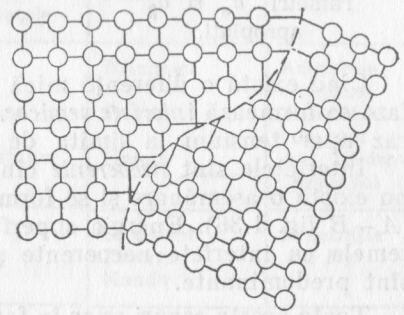


Fig. 1.33. Orientarea particulelor constituente la limita de separare a unor grăunţi cristalini.

Fazele asemănătoare, caracterizate prin aceeaşi parametri ai reţelei şi cu o orientare cristalografică corespunzătoare, formează *interfeţe coerente* şi dau fenomenul de epitaxie. Este cazul hidrosilicaţilor de calciu, a hidroaluminaţilor de calciu, care pot forma concreţiuni rezistente pe măsura îndepărtării fazei lichide din interspaţii (fig. 1.34).

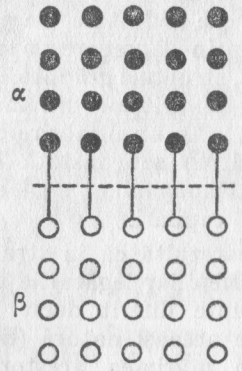


Fig. 1.34. Formarea unei interfeţe coerente între două faze α şi β cu parametri a_α şi a_β apropiaţi.

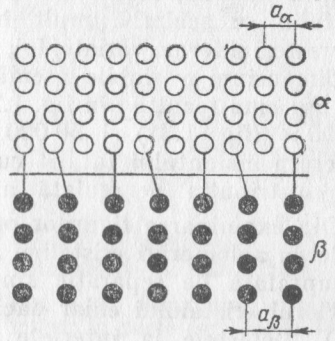


Fig. 1.35. Formarea unei interfeţe semicoerente între două faze cu parametri a_α şi a_β asemănători.

Cînd există o diferenţă mică între parametrii celor două faze se formează *interfeţe semicoerente* (fig. 1.35), iar în acest caz apar tensiuni la limita de separaţie.

Interfeţele sînt *necoerente* cînd între parametrii reţelelor nu există o asemănare şi se formează suprafeţe de separaţie ($A-B$ fig. 1.36). Energia superficială este mare pentru sistemele cu interfeţe necoerente şi fenomenele de suprafaţă sînt predominante.

Toate aceste cazuri apar în formarea structurii produselor pe bază de ciment.

În cursul dezvoltării structurii apar pori cu forme şi distribuţii variate, fisuri, defecte, atît în interiorul concreşterilor cît şi la limita lor de separaţie. O clasificare a porilor după raza lor este prezentată în tabelul 1.7.

Porii de gel, caracteristici structurii gelice a hidrosilicaţilor de calciu, se caracterizează prin dimensiuni mici cu deschideri de 15—30 Å. După calcule făcute de Powers

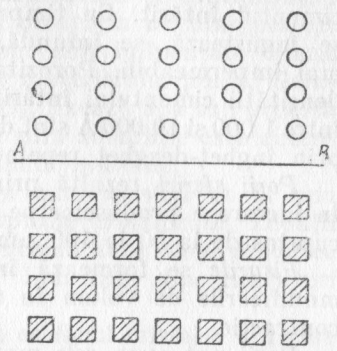


Fig. 1.36. Formarea unei interfeţe necoerente între două faze α şi β.

Tabelul 1.7

Raza Å	Denumirea porilor	Autorul	Metoda de determinare
<6 Å	ultramicro intracristalini intercalaţi între reţele	Brunauer Kando Feldman	Adsorbţia H_2O Adsorbţia N_2
6—16 Å	micro gel intercristalini	Brunauer Powers Kando	Adsorbţia metanol Adsorbţia de azot Ads. de izopropanol
16—1 000 Å	mezo capilară intergel	Brunauer Powers Kando	Penetraţie cu Hg
>1 000 Å	macro	Brunauer	Penetraţie cu Hg

lărgimea medie a porilor din gelul de ciment este de 18 Å reprezentînd dimensiunea a 5 molecule de apă ceea ce face posibilă difuziunea apei spre granula nehidratată şi a sub-

stanței din granulă în spațiul intergranular. Porii de gel reprezintă 25—28% din pasta de ciment.

Porii capilari rezultă prin evaporarea apei; au dimensiuni variind între 30 și 100 000 Å și un volum de circa 30% din cimentul întărit. Cu timpul, prin hidratare, porii capilari se îngustează, se înfundă, schimbîndu-și forma devenind mai impermeabili. Porozitatea capilară scade cu creșterea densității cimentului întărit. Porii cu dimensiunile cuprinse între 1 000 și 10 000 Å sînt deseori cauza distrugerii betoanelor prin îngheț-dezgheț repetat.

Porii sferici rezultă prin antrenarea aerului la punerea în lucrare a produselor pe bază de ciment și au diametrul cuprins de la 50 la 100 μm sau mai mari.

Fisurile se formează în procesul de întărire, fie prin modificările de volum în urma reacțiilor chimice, fie prin contracție.

Porii pot avea cele mai variate forme și trebuie caracterizați prin: porozitatea totală, porozitatea închisă sau deschisă, dimensiunea porilor, forma lor, distribuția în material, orientarea sistemului de pori, (preferențială, omnidirecțională). Proprietățile materialelor poroase sînt determinate în mare măsură de *proprietățile sistemului de pori* care variază în timp prin desfășurarea proceselor de hidratare.

Curbele de distribuție a porilor în funcție de dimensiunile lor pentru o pastă de consistență normală întărită 28 de zile prezintă un maxim între dimensiunile 0,01 și 0,1 μm și se deplasează spre valori mai mari odată cu creșterea raportului apă/ciment (fig. 11.27).

1.3.4. **Rolul apei în structura cimentului întărit**

Modul de legare a apei în ciment prezintă o mare importanță în coeziunea și proprietățile betonului, iar progrese în cunoașterea structurii și proprietăților acestuia se vor face în măsura în care se va cunoaște modul de legare a apei în hidrații din cimentul întărit. Apa are un rol cu totul diferit după starea sa fizică [6, 7, 21].

Apa liberă este reținută mecanic și se îndepărtează ușor la uscare.

Apa de adsorbție este fixată la suprafață și nu este complet independentă de compoziția chimică a adsorbantului. Prin desorbție este îndepărtată în mod continuu stabilindu-se un echilibru funcție de temperatură și concentrație. În cazul cimentului, adsorbția și desorbția nu sînt perfect reversibile întrucît aceste fenomene sînt influențate diferit de particularitățile structurale ale materialului poros. Gelurile proaspete de: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, fixează apă sub această formă. Proprietatea de a fixa apa prin adsorbție este accentuată la toate corpurile fie măcinate hidrofile.

Apa zeolitică prezintă aceleași caracteristici ca și apa adsorbită dar este fixată de corpurile cristalizate. Zeoliții fixează și pierd apa în mod continuu fără să-și modifice structura. Anumiți constituenți hidratați din cimenturi prezintă astfel de proprietăți.

Apa de cristalizare intervine în edificiul cristalin din care face parte fără să existe o combinație chimică propriu-zisă între sarea anhidră și apă. La încălzire apa este eliminată ascultînd de legea tensiunilor fixe de disociere. În astfel de sisteme există două faze solide: sarea hidratată și sarea anhidră. Diagrama în infraroșu a $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ include banda anhidritului $CaSO_4$ și cea a apei.

Apa de constituție sa găsește sub formă hidroxilică HO^- și nu sub formă moleculară. Exemplu $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$. Apa de constituție ascultă de legea tensiunilor fixe de disociere, dar fiind puternic legată se îndepărtează la temperaturi mai ridicate iar prin plecarea ei substanța se descompune.

Structura tetraedrică și simetria hexagonală a produselor de hidratare din ciment determină o orientare geometrică și o reținere puternică pe suprafață a moleculelor de apă lichidă cu o simetrie hexagonală ceea ce contribuie esențial la coeziunea cimentului întărit.

Cercetări termogravimetrice și de analiza termodiferențială a proceselor de hidratare (fig. 1.37) a unei paste de ciment portland (P_3 tabelul 1.4) cu consistența normală întărită în mediu umed 28 zile duc la următoarele concluzii.

Există un efect endoterm pronunțat la 140°C temperatura inițială 50°C, temperatura finală 290°C) însoțit de o pierdere în masă de 29,6% datorită pierderii apei din gelurile din ciment. Efectul endoterm de la 540°C (460—580°C) este

însoţit de o scădere în greutate de aproximativ 3,8% şi se datoreşte descompunerii $Ca(OH)_2$ care este în proporţie de 15 –16 %. Efectul endoterm de la 780°C este atribuit descom-

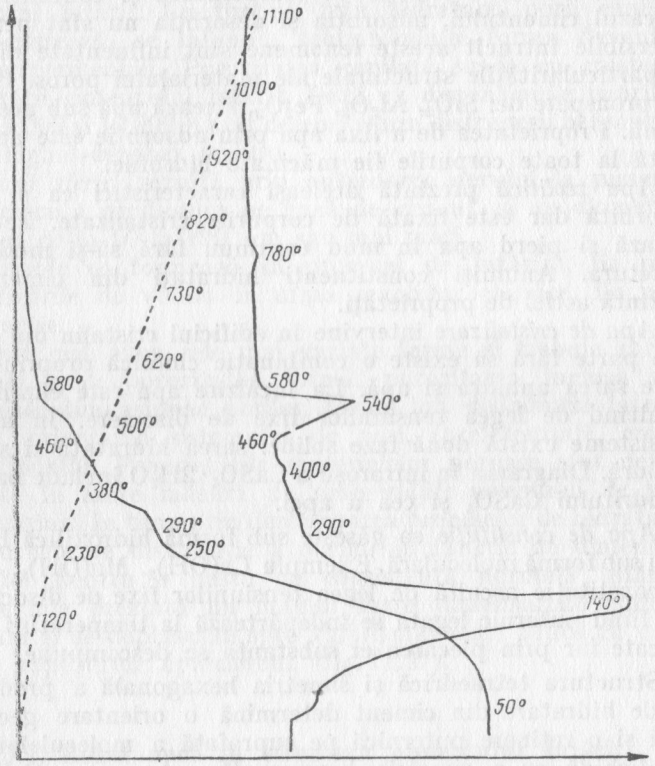


Fig. 1.37. Curbe de analiză termodiferenţială şi termogravimetrică în cercetarea proceselor de hidratare a cimentului P_3 în paste la 30 zile.

punerii hidrosilicaţilor de tip tobermoritic. Pierderile de masă între 50° şi 800°C sînt de 41,7% şi sînt *continue* cu pierderi pronunţate între 290 şi 380°C între 400 şi 580°C, cît şi între 760 şi 790°C.

Rezultă că în materiale formate din hidraţi cu un mare grad de dispersie de tipul cimentului hidratat nu există

limite definite între diferite tipuri de apă. Uneori eliminarea grupelor HO^- poate să înceapă înainte ca să fie eliminate toate moleculele de H_2O pentru că pe măsură ce numărul moleculelor de apă adsorbită se micşorează energia cu care acestea sînt legate creşte şi poate deveni superioară energiei de disociere. Chiar pe măsura creşterii gradului de cristalinitate, proprietăţile cimentului întărit ca sistem cu un înalt grad de dispersie şi hidrofil sînt în mare măsură determinate de echilibru solid-apă-vapori influenţat la rîndul lui de dimensiunile şi forma porilor existenţi în structură.

Izotermele de sorbţie-desorbţie a apei pe cimenturi întărite nu sînt reversibile, fenomenul atribuindu-se geometriei porilor care influenţează condiţiile de echilibru cu umiditatea atmosferică (§ 11.4. 5.2). În spaţii mici unde apa este împiedecată pentru sorbţia liberă, apa sorbită poate suporta eforturi mecanice şi se numeşte *apă portantă* şi constitue un element de structură. Ea este stabilă la o anumită sarcină corespunzătoare echilibrului termodinamic. Dar adsorbţia are un caracter dinamic deoarece oricare ar fi structura unui strat adsorbit apa are o mai mare mobilitate decît solidul. Durata în care o moleculă de apă rămîne adsorbită depinde de căldura degajată la adsorbţie aşa cum rezultă din tabelul 1.8 [22].

Tabelul 1.8

Căldura de adsorbţie jouli/mol	6 300	14 700	16 800	41 855	63 000	105 000
Durata de legare s	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	aproximativ o săptămînă

Determinări experimentale indică pentru căldura de adsorbţie în pasta de ciment valori în jur de 75 000 j/mol ceea ce corespunde la o durată de legare de 2s în timp ce pentru moleculele de apă ce formează ultimele straturi căldura de adsorbţie este puţin mai mare decît căldura de condensare

a apei la 20°C care este de 44 000 j/mol și corespunde la o durată de legare de 7 milionimi de secundă. Astfel moleculele de apă își schimbă poziția, deplasîndu-se fie în interiorul filmului de apă, fie în afara lui în funcție de umiditatea mediului și de sarcina exercitată.

Variația energiei libere ΔG pentru un gram de apă adsorbită cînd sistemul trece de la un stadiu la altul este dată de relația:

$$\Delta G = \Delta p_d V_a \tag{1.14}$$

în care:

Δp_d este modificarea presiunii disjunctive a stratului adsorbit;

V_a — volumul specific al apei.

Pentru o variație finită a umidității variația energiei libere este:

$$\Delta G = V_a \Delta p_d - \frac{RT}{M} lgh, \tag{1.15}$$

unde:

h este umiditatea mediului;

M — masa moleculară a apei;

T — temperatura absolută;

R — constanta universală a gazelor.

Dacă o epruvetă pe bază de ciment în echilibru cu umiditatea ambiantă h este supusă la compresiune, moleculele de apă suferă un transfer din regiunea comprimată fie către părțile neportante ale filmelor adsorbite fie în atmosferă. Filmul de apă se îngustează odată cu scurtarea epruvetelor în direcția solicitării iar în acest proces pot apărea noi legături chimice. La descărcare, refacerea echilibrului apei contribuie la revenirea numai parțială a epruvetei (fluaj ireversibil).

În sistemele poroase peliculele de apă adsorbite exercită o presiune capilară p_c conform legii lui Laplace:

$$p_c = \frac{2\gamma_{1-2}}{r}, \tag{1.16}$$

în care:

γ_{1-2} este valoarea tensiunii superficiale la limitele dintre fazele 1, 2;

r — raza capilarului.

Calculîndu-se p_c în cazul apei ($\gamma = 75 \cdot 10^{-5}$ N/cm) se obțin următoarele valori [23] pentru diferite raze ale capilarelor (tabelul 1.9).

Tabelul 1.9

r	10 Å	25 Å	50 Å	500 Å	0,5 μm	5 μm
p_c daN/cm²	1 530	612	306	30,6	3,06	0,306

Ținînd seamă că în structura pastei de ciment circa 70—80% din volumul porilor este sub 1 μm, rezultă că presiunile capilare negative pot să aibă un rol important în coeziunea cimentului întărit.

BIBLIOGRAFIE

1. Pauling, L. *Chimie generală.* trad. din l. engleză Ed. Științifică, București, 1972
2. Nenițescu, C. *Cîimie generală.* Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
3. Venuat, M. *Effect of elevated Temperatures and Pressures on the Hydratation and Hardening of Cement.* Princip. paper. The VI-th int. Congr. Ch. of Cements Moscow, 1974.
4. Babușkin, I. V., Matveev, G. M., Mcedlov-Petrosian, O. P. *Termodinamika silikatov,* Stroizdat, Moskva, 1972.
5. Teoreanu, I., Moldovan, V., Georgescu, M., Munteanu, M., Puri, A. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici.* Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
6. Steopoe, Al. *La durabilité du béton.* Eyrolles, Paris, 1970.
7. Taylor, H. W. F. *The Chemistry of Cements.* Ac. Press, London, 1966.
8. Mc Connel, J. D. C. Miner. Mag., **30**, (1954), 293.
9. Megaw, H. D., Kelsey, C. H. Nature, 177, (1956), 390.
10. Bernal, J. D. Proc. of the Third Intern. Symp. of Chemistry of Cements, London, 1952.
11. Wierker, W. *News methods for the Investigations of the Hydratation Processes of P. Cements.* The VI-th Int. Congr. of the Chemistry of Cements, Moskow, 1974.
12. Sereda, P. J. Symp. Chemistry of Cements, Tokio vol. III, (1968), 67—73.

13. Mironov, S. A., Lagoida, A. V. *Betoni tverdeiuşcie na moroze.* Stroizdat, Moskva, 1974.
14. Larionova, Z. M. Formirovanie structurî ţementnovo kamnia i betona. I.L.S. Moskva, 1971.
15. Moldovan, V. Silikattechnik, Weimar, 8/9, (1973), 282—286.
16. Teoreanu, I. *Bazele tehnologiei lianţilor.* Editura tehnică, Bucureşti, 1975.
17. Moldovan, V. Materiale de Construcţii, 3, (1973), 16.
18. Papadakis, M. Rev. Mater. de Construction, 564, (1962), 233.
19. Moldovan, V. Bul. Inst. de Construcţii, Bucureşti, 10, (1964), 250.
20. Ahverdov, I. N. *Visokoprocinîi betoni* G.I.L.S.A.S.M. Moskva, 1961.
21. Lafuma, H. *Liants hydrauliques,* Paris, Dunod, 1964.
22. Powers, Tc. Bul. RILEM, 3, (1970), 3—13.
23. Davance, G. Bull. RILEM, 34, (1967), 59.

2. CARACTERISTICI STRUCTURALE ŞI PROPRIETĂŢI ALE BETONULUI

2.1. CARACTERISTICI STRUCTURALE ALE BETONULUI ÎNTĂRIT

2.1.1. Betonul ca material compozit

Cauza rezistenţelor mecanice ale betonului este încă mult discutată. Unii cercetători includ betonul în categoria rocilor de care s-ar deosebi doar prin porozitatea mai mare a acestuia, în timp ce alţii consideră că rezistenţa betonului este determinată de forţele intermoleculare care, în proporţie mare, crează legături cu intensităţi diferite între componenţi.

Betonul este un conglomerat coerent şi rezistent alcătuit dintr-o matrice şi agregat (fig. 2.1). Matricea constituie supor-

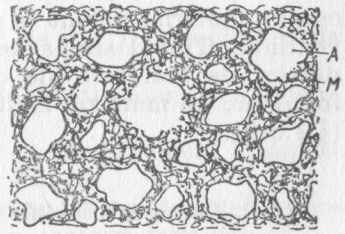


Fig. 2.1. Sturctura betonului: *M* — matricea; *A* — agregat.

tul fundamental în care sînt incluse agregatele şi care determină în mare măsură proprietăţile betonului. Betonul se deosebeşte de alte conglomerate formate tot prin agregare

(aglomerare şi cimentare) în care liantul a reacţionat chimic cu agregatul şi s-a *integrat* în mare măsură în structura ansamblului cum este cazul gresiilor silicioase (fig. 2.2, *a*) sau a unor materiale refractare alcătuite după principiul

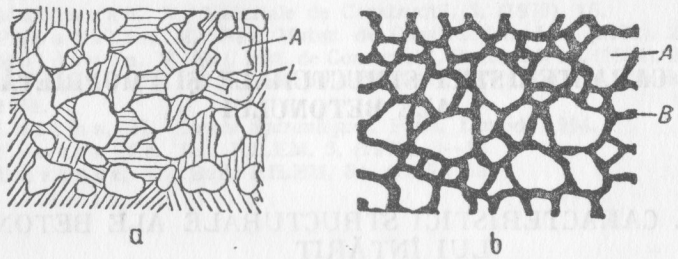


Fig. 2.2. Structura unui conglomerat în care liantul *L* a reacţionat cu agregatul *A* şi s-a integrat în structură (*a*); structura unui material în care agregatul *A* este consolidat cu liant filerizat *B*(*b*).

betonului. Betonul de ciment se deosebeşte şi de materialele *filerizate* (exemplu betonul bituminos) în care agregatele sînt legate prin intermediul bitumului filerizat (fig. 2.2, *b*) şi în care fenomenele de suprafaţă şi de frecare interioară au rol hotărîtor.

Cu *structura lui specifică* proprietăţile betonului proaspăt şi întărit sînt determinate de proprietăţile matricei, de aderiunea şi conlucrarea dintre matrice şi agregat şi de proprietăţile agregatelor. Proprietăţile cimentului în curs de întărire au fost analizate în capitolul 1 din care rezultă că betonul este un material *evolutiv* în care proprietăţile matricei variază continuu. Ţinînd seama de compoziţia şi de structura produselor de hidratare ale cimentului, *apa*, sub diferitele ei forme are un mare rol în structura şi proprietăţile betonului (§ 1.3.4.).

2.1.2. Caracteristici ale matricei betonului

Structura cimentului întărit în beton este diferită de structura aceluiaşi ciment întărit în paste din următoarele consideraţiuni:

— în beton se foloseşte un raport apă/ciment mai mare şi ca urmare porozitatea matricei din beton este mai mare decît a pastei de consistenţă normală;

— concentraţia soluţiilor este diferită în beton ca rezultat al variaţiei proporţiei de apă, iar proprietăţile soluţiilor sînt determinate de natura ionilor şi de concentraţia lor (v. Cap. 3);

— agregatele cu dimensiunea sub 0,2 mm au o mare activitate fizică pentru că toate rocile utilizate ca agregate sînt alcătuite din minerale cu structură ionică sau au legături covalente polarizate în reţelele cristaline astfel încît intervin activ în formarea matricei;

— adeziunea cimentului cu agregatele este un fenomen complex influenţat de mulţi factori şi este o caracteristică ce influenţează hotărîtor toate proprietăţile betonului [1].

Primele formule de calcul al rezistenţei la compresiune R_c, a betoanelor în funcţie de compoziţie (ciment *c*, apa *e*, aer *a*) au introdus constantele K şi A, ca o expresie a coeziunii betonului:

$$R_c = K\left(\frac{c}{c+e+a}\right)^2 \text{ —Féret} \tag{2.1}$$

$$R_c = A\left(\frac{c}{a} - 0{,}5\right) \text{ —Bolomey} \tag{2.2}$$

Complexă şi aproape de realitate este formula dată de Petrosian, de dependenţă între rezistenţa la tracţiune a betonului R_t şi tăria forţelor de legătură:

$$R_t = \frac{1}{2}\sum_j N_j \sum_{i,k} f_{i,k}^{(j)}\ n_{i,k}^{(j)} \tag{2.3}$$

în care:

N_j este numărul contactelor de tip j pe unitatea de suprafaţă;

$f_{i,k}$ — tăria forţelor de legătură între ionii i şi k a două particule;

$n_{i,k}$ — densitatea legăturilor de valenţă libere la suprafaţa particulelor din sistem.

Coeziunea c (prin forfecare) corespunde rezistenţei la forfecare τ în lipsa efortului normal σ_n conform formulei:

$$\tau = c + \sigma_n \operatorname{tg}\varphi \tag{2.4}$$

în care φ este unghiul de frecare internă.

Valori practice ale caracteristicilor cuprinse în formula (2.4) la solicitarea de compresiune σ_c şi de tracţiune σ_t sînt date după Gamski [2] în tabelul 2.1 pentru paste de ciment portland şi în tabelul 2.2 pentru mortare de ciment cu compo-

Tabelul 2.1

Amestec nr.	Zile / Caracteristici	4	28	180	300
1	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	32,0—461	55,5—591	40 —681	35—567
	c daN/cm²	62	90	83	70
	$\varphi°$	60	56	63	61
	τ daN/cm²	29,9	50	38	33
2	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	39,1—275	43 —439	47 —630	44—594
	c daN/cm²	52	68	86	81
	$\varphi°$	48	55	60	60
	τ daN/cm²	34	39	44	41
3	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	51,6—412	55,5—528	45,5—567	48—616
	c daN/cm²	73	85	80	86
	$\varphi°$	50	54	58	59
	τ daN/cm²	48,7	50	42	44,5
4	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	40 —421	53,2—574	52 —531	34—539
	c daN/cm²	65	87	83	71
	$\varphi°$	56	56	55	63
	τ daN/cm²	36	48,7	47,4	32
5	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	71,2—426	79 —524	68,5—516	48—441
	c daN/cm²	87	104	94	72
	$\varphi°$	47	47	50	53
	τ daN/cm²	61	68,7	60,4	43
6	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	42,6—389	62 —440	58 —458	58—480
	c daN/cm²	65	73	82	83
	$\varphi°$	53	48	51	52
	τ daN/cm²	38,4	54	51,5	51,7

ziţia 1 : 2 păstrate şi încercate conform normelor ISO utilizînd cimenturile notate cu 2 şi 3 din tabelul 2.1 şi preparîndu-se mortare cu consistenţa semiplastică şi plastică.

Tabelul 2.2

Amestec nr.	Zile / Caracteristici	7	28	180	300
1	semiplastic				
	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	47 —184	46 —188	38 —243	44—312
	c daN/cm²	46	46	48	57
	$\varphi°$	36,4	37,4	46,9	48,9
	τ daN/cm²	37,4	37	32,8	38,6
2	plastic				
	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	34 —140	49 —181	59,5—202	60—261
	c daN/cm²	35	57	55	63
	$\varphi°$	37,5	35,1	33	38,8
	τ daN/cm²	27,4	38,6	46	48,8
3	semiplastic				
	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	43,5—203	51,6—229	43 —204	41—262
	c daN/cm²	47	55	47	52
	$\varphi°$	40,3	39,2	40,7	46,8
	τ daN/cm²	35,8	42	35,5	35,5
4	plastic				
	$\sigma_t-\sigma_c$ daN/cm²	46 —238	49 —290	45 —270	49—292
	c daN/cm²	52	60	55	60
	$\varphi°$	42,6	45,3	45,3	45,5
	τ daN/cm²	38,5	41,9	38,6	42

2.1.3. Adeziunea matricei cu agregatele

Adeziunea cimentului cu agregatele şi proprietăţile zonei de contact prezintă o importanţă deosebită. Adeziunea se poate realiza pe următoarele căi:

— ancorarea mecanică a liantului în asperităţile unei suprafeţe curate şi rugoase (aderenţă) aşa cum rezultă în

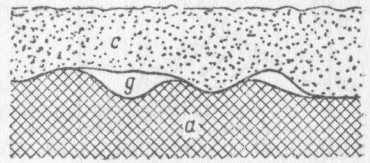


Fig. 2.3. Aderenţa între ciment şi agregat rugos:
a — agregat; *c* — ciment; *g* — goluri provenite prin contracţie.

fig. 2.3; agregatele prevenite prin concasare dau un spor de rezistenţă de 15—20% datorită unei mai bune aderenţe.

— adeziunea prin epitaxie se realizează cînd reţelele cristaline ale suportului şi ale produselor de hidratare au para-

metrii reticulari identici sau apropiaţi şi au o orientare favorabilă; adediunea prin epitaxie duce la formarea unor interfeţe coerente după schemele din fig. 1.34 sau semicoerente fig. 1.35. În lipsa epitaxiei fenomenele determinate de tensiunea superficială au un mare rol.

Tabelul 2.3

Material	Porozitate %	Adeziunea prin tracţiune daN/cm²
Sticlă netedă	0	1,4
Cărămidă	12,5	23,1
Gresii	7,9	21,0
	2,6	12,6
	8,1	16,8
	15,3	24,5
Oţel mat	0	14,0
Oţel polizat	0	1,4

Rezultatele cercetărilor asupra rezistenţei la tracţiune în zona de contact a cimentului cu diferite suporturi sînt date în tabelul 2.3 [3]. Alte cercetări pun în evidenţă conlucrarea

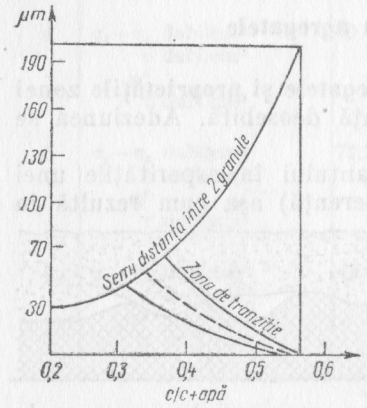


Fig. 2.4. Formarea zonei de contact, agregat-ciment.

bună prin legături epitaxice între unele agregate calcaroase şi produsele de hidratare ale cimentului [4]. Din tabelul 2.3 rezultă că rezistenţa zonei de contact ciment-agregate este

mai mică decît rezistenţa la întindere a betonului, atît în cazul suprafeţelor aspre, cît şi al celor prelucrate.

Cercetări efectuate cu microscopul electronic arată că în beton pasta de ciment are o porozitate cu atît mai mare cu cît este mai aproape de agregat granulele de agregat fiind înconjurate de o „zonă de tranziţie" a cărei grosime creşte cu creşterea proporţiei de apă (fig. 2.4), şi scade în timp, în urma proceselor de hidratare [5]. Repartiţia hidraţilor este neuniformă în grosimea zonei, ţinînd seama de modul lor de formare. În imediata apropiere a suprafeţei granulei se află o cantitate mai mare de $Ca(OH)_2$, compus cu solubilitate mai mare.

Distribuţia şi concentrarea eforturilor la solicitarea betonului depinde în mare măsură de adeziunea agregat-ciment.

2.1.4. Morfologia produselor de hidratare şi influenţa sa asupra rezistenţei betonului

Din analiza factorilor care determină coeziunea betonului rezultă că alături de forţele de legătură chimică, a căror contribuţie creşte în timp în cimentul în curs de întărire, în sistemele polidisperse şi polifazale un rol mare îl au *forţele de energie superficială* care determină fenomenele interfazice.

Formula lui Griffith de dependenţă a rezistenţei la rupere a corpurilor fragile σ_c de lucru mecanic necesar creerii unor suprafeţe, pune în evidenţă rolul mare al energiei superficiale γ

$$\sigma_c = \left(\frac{E\gamma}{l}\right)^{1/2}, \qquad (2.5)$$

unde:

E este modulul de elasticitate;

l — adîncimea fisurii (mărimea suprafeţelor).

Forţa F necesară separării a două suprafeţe cu energiile superficiale γ_1 şi γ_2 şi cu distanţa d între ele este dată de ecuaţia:

$$F = \frac{2K}{d}\sqrt{\gamma_1\gamma_2}, \qquad (2.6)$$

în care:

K este o constantă ce depinde de natura suprafeţelor şi a cărei valoare este cuprinsă între 0,9 şi 1,1.

Cercetări efectuate asupra betoanelor de ciment arată că prin umezire rezistenţa mecanică a acestora scade sensibil pînă la umiditatea de 50%, valoarea scăderii rezistenţelor fiind funcţie de dozaj şi de vîrsta betonului. Scăderea rezistenţelor mecanice se datoreşte atît anulării forţelor de energie superficială cît şi presiunii disjunctive a apei. Determinări efectuate [6] au dus la concluzia că pătratul rezistenţelor relative este proporţional cu energia de suprafaţă relativă după relaţia:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 = \frac{\gamma}{\gamma_0}.$$

Forţele de energie superficială în sistemele fin disperse sînt condiţionate în mare măsură de morfologia produselor determinată de: natura cimentului, de temperatura de hidratare, prezenţa aditivilor. Cimenturile care se hidratează cu

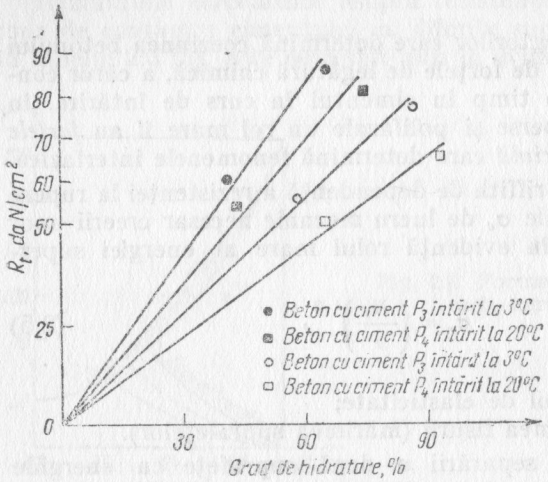


Fig. 2.5. Influenţa morfologiei produselor de hidratare asupra rezistenţei la tracţiune a betoanelor.

o viteză mai lentă (temperaturi scăzute şi pozitive, încetinitori de priză) dau produse de hidratare cu o suprafaţă specifică mai mare [7, 8, 9]. Pentru acelaşi grad de hidratare rezistenţele mecanice sînt cu atît mai mari cu cît produsele au

un grad de dispersie mai mare. Betoanele întărite la temperaturi scăzute şi pozitive dau final rezistenţe mecanice mari ca rezultat al morfologiei produselor cu toate că gradul de hidratare este mai scăzut aşa cum am constatat în cercetările noastre pe betoane cu dozaj de 400 kg/m³ întărite la 3°C şi la 20°C, rezultatele fiind prezentate în fig. 2.5. La creşterea gradului de dispersie al produselor de hidratare se îmbunătăţeşte adeziunea cu agregatele şi aceasta se manifestă mai accentuat asupra creşterii rezistenţei la întindere a betonului.

Importanţa morfologiei produselor de hidratare ale cimentului este exprimată şi prin relaţia lui Powers modificată [10]:

$$R_c = R_o x^n \tag{2.7}$$

în care:

R_c este rezistenţa la compresiune a cimentului întărit;

x — proporţia în volum a fazei hidratare;

n — exponent cu valoarea variabilă (0,5 . . . 3) în funcţie de morfologia particulelor;

R_o — rezistenţa la compresiune pentru porozitate capilară egală cu 0 şi $x=1$.

Apariţia şi dezvoltarea unor produse cu o mare suprafaţă specifică într-un produs cu volum relativ constant, determină şi o compactizare a sistemului cu modificarea formei şi a distribuţiei porozităţii.

2.1.5. **Compactitatea betonului**

Compactitatea betonului C este raportul dintre volumul fazei solide V_s şi volumul total aparent V_a:

$$C = \frac{V_s}{V_a}. \tag{2.8}$$

Pentru betonul cu agregate grele compactitatea lui este determinată în mare măsură de compactitatea cimentului întărit în beton şi de adeziunea cimentului cu agregatele (§ 2.1.3).

Cercetări efectuate de Powers au stabilit că rezistenţa la compresiune R_c a pastelor de ciment la diferite raporturi

apă/ciment, întărite la temperatura normală, este dată de relația:

$$R_c = Ax^n$$

în care $x = \frac{\text{volum} \cdot \text{gel}}{\text{volum} \cdot \text{gel} + p_c}$ ceea ce înseamnă că pentru $x=1$ deci p_c (porozitatea capilară) egală cu 0, $A=R_c$; n este o caracteristică a cimentului și are valori cuprinse între 2,6 și 3.

Calcule făcute de Powers arată că pentru o porozitate capilară de 2% rezistența la compresiune a cimentului întărit ajunge la 2 600 daN/cm².

Lafuma subliniază importanța cantității de ciment hidratat și introduce noțiunea de factor de activitate α de care depinde rezistența mecanică a pietrei de ciment R_c:

$$R_c = R_o e^{k\alpha} \tag{2.9}$$

unde:

R_o este rezistența ipotetică în momentul zero;
k — coeficient caracteristic liantului;

iar

$$\alpha = \frac{c_h}{c_h + a + v} \tag{2.10}$$

în care c_h, a, v sînt respectiv volumele de ciment hidratat, apă și pori în momentul considerat.

Pentru o valoare a lui α egală cu 0,8—0,9 rezistența la compresiune a pietrei de ciment este de 2 000—3 000 daN/cm² [11].

Importanța compactității cimentului întărit este subliniată de Venuat care citează rezultate obținute pe epruvete cilindrice cu $\varnothing = l = 30$ mm din paste de ciment presate la cald la presiunea de 1 760 și 3 515 daN/cm² a căror rezistență la compresiune a fost de 3 240 respectiv 4 168 daN/cm² și rezistența la întindere de 282 respectiv 444 daN/cm² pentru un grad de hidratare cuprins între 29 și 37%.

Trecerea de la compactizarea cimenturilor hidratate în paste la realizarea betoanelor de ciment este însoțită de modificări esențiale ale proprietăților, modificări determinate de factori analizați în § 2.1.2, § 2.1.3, § 2.1.4.

2.2. PROPRIETĂȚI ALE BETONULUI PROASPĂT. PUNEREA ÎN LUCRARE

2.2.1. Caracteristici reologice fundamentale ale betonului

Cea mai importantă proprietate a betonului proaspăt este lucrabilitatea, proprietate complexă care ar putea fi definită ca fiind aptitudinea betonului de a umple tiparul cu păstrarea omogenității și cu un consum minim de energie. Lucrabilitatea la rîndul ei este strîns legată de alte caracteristici esențiale care determină comportarea betonului proaspăt la punerea în lucrare: coeziunea, vîscozitatea, frecarea internă.

În fig. 2.6 se consideră un plan AB după care betonul poate fi secționat prin aplicarea unei tensiuni de forfecare τ cînd asupra lui acționează efortul normal σ_n.

Reprezentînd în ordonată tensiunea de forfecare σ iar în abscisă deformația la lunecare ε se obține curba de deformație OAB (fig. 2.7) care trece prin punctul de maxim A pentru efortul de rupere τ_r a cărui valoare depinde de va-

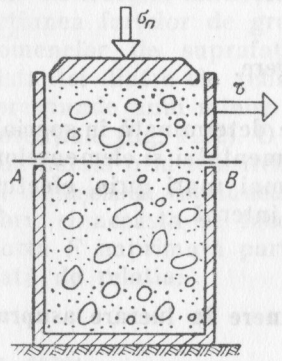


Fig. 2.6. Determinarea rezistenței la forfecare a betonului proaspăt.

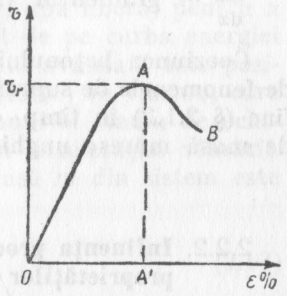


Fig. 2.7. Curba caracteristică — efort de forfecare τ — deformația ε pentru betonul proaspăt.

loarea efortului normal σ_n așa cum rezultă din fig. 2.8. Aria OAA' este lucrul mecanic necesar ruperii, tg φ_0 este unghiul de frecare internă (tabelul 2.1 și 2.2) iar valoarea

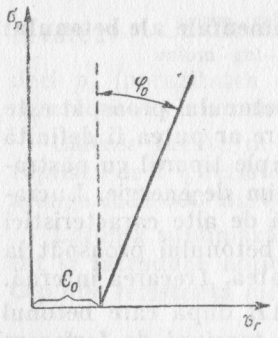


Fig. 2.8. Dependența efortului de forfecare la rupere τ_r de efortul σ_n aplicat asupra betonului.

c_0 este coeziunea betonului dată prin limita de curgere. Aceste valori sînt legate prin relația:

$$\tau_r = c_0 + \eta_p \frac{dv}{dx} + \sigma_n \operatorname{tg}\varphi_0 \qquad (2.11)$$

în care:

η_p este viscozitatea plastică;

$\frac{dv}{dx}$ — gradientul vitezei de curgere.

Coeziunea betonului proaspăt este determinată în special de fenomenele de suprafață, proprii cimentului și elementelor fine (§ 2.1.2) în timp ce agregatele mai mari prin efectul de masă măresc unghiul de frecare internă.

2.2.2. Influența procedeelor de punere în lucrare asupra proprietăților betonului

Pentru punerea betonului în lucrare trebuie folosită o energie care să depășească pe cea corespunzătoare forțelor de coeziune și de frecare existente în beton la un moment dat.

O mărire a energiei dată sistemului dă o nouă posibilitate a mișcării particulelor constituente și o nouă creștere a compactării.

Vibrarea. Vibrarea este cel mai folosit mijloc de compactare a betonului. Procedeul se bazează pe echilibrul dintre forțele de viscozitate, de frecare internă și al forțelor dezvoltate prin vibrarea tuturor componenților (forțele de inerție), betonul compactîndu-se cînd echilibrul este distrus de creșterea forței de vibrare. Ținînd seama că matricea are proprietăți elastice sub limita de curgere, forța de vibrare este transmisă tuturor componenților sistemului.

Energia absorbită W de sistemul în mișcare este dată de relația [12]:

$$W = \beta\, \varepsilon \cdot \rho n v^2 \qquad (2.12)$$

în care:

ε este volumul golurilor existent;
ρ — densitatea sistemului vibrat;
n — frecvența de vibrare;
v — viteza particulelor în mișcare;
β — coeficient.

Cînd energia transmisă depășește coeziunea matricei și forțele de frecare, matricea intră în curgere iar particulele sub acțiunea forțelor de gravitație, a încărcării electrice, a fenomenelor de suprafață, se compactează cu micșorarea distanței dintre ele (eliminare de aer, apa liberă) pentru a corespunde unui minim mai accentuat de pe curba energiei potențiale (fig. 1.22). O compactare mai avansată este posibilă numai prin folosirea unei energii (forțe) de vibrare, care să depășească coeziunea matricei în noul ei stadiu de echilibru și aceasta se face prin mărirea accelerației vibrării. Forța F imprimată particulelor de masă m din sistem este dată de relația:

$$F = m\omega^2 a \qquad (2.13)$$

în care:

ω este frecvența de vibrație sau pulsația;
a — amplitudinea.

În cazul în care vibrațiile se transmit vertical, la acestea se adaugă algebric și accelerația gravitațională.

Aplicarea formulei vibrării unui corp sferic într-un mediu vîscos sau luat izolat în spațiu în scopul alegerii frecvenței optime de vibrare, nu se potrivește în cazul betonului unde agregatele sînt cuprinse într-un sistem cu proprietăți elastice (elastic-vîscos-plastic). Deplasarea agregatelor, în beton, cu amplitudini diferite în funcție de diametrul lor reprezintă mișcarea unor corpuri într-un mediu vîscos numai după ce betonul a ajuns în stadiul de curgere. Vibrarea cu frecvențe variabile (în etape) trebuie corelată cu energia potențială a matricei în diferite etape ale vibrării, corespunzătoare anumitor stări de compactare. Trecerea dintr-o stare în alta se realizează printr-o depărtare a particulelor din poziția de echilibru (ceea ce corespunde la o anumită „expansiune" a sistemului semnalată în încercări) și reașezarea într-o nouă structură mai compactă.

Influența mare a viscozității și a limitei de curgere a betoanelor, determinate în special de finețea de măcinare a cimentului, asupra compactării betoanelor, este pusă în evidență prin rezultatele prezentate în tabelul 2.4. Betoanele preparate cu cimenturile P_3, P_6, P_7 (tabelul 1.4 și 1.5)

Tabelul 2.4

Dozaj kg/m³	Supr. specifică cm²/g	Raport a/c	Tasare cm	Vébé s	ρ_a proaspăt kg/m³	R_c 28 zile daN/cm²
300	3 200	0,47	3	6	2 470	320
	5 300	0,51	0,2	5	2 410	590
	5 500	0,53	0,1	5	2 400	540
400	3 200	0,45	3	7	2 480	400
	5 300	0,46	0,5	7	2 410	557
	5 500	0,45	1	6	2 400	607
500	3 200	0	2,5	6	2 470	490
	5 300	0,43	1	9	2 400	675
	5 500	0,45	1	9	2 370	697

cu agregat silicios după curba standard cu dimensiunea maximă de 15 mm au fost puse în lucrare (cuburi cu latura de 10 cm) la o masă vibrantă cu frecvența de 3 000 vibr/min.

cu amplitudinea de 0,25 mm. Cimenturile P_6, P_7, măcinate fin au cerut raporturi apă/ciment mai mari pentru aceeași consistență, iar după compactare au avut în toate cazurile densități aparente mai mici decît în cazul utilizării cimentului măcinat mai grosier (P_3).

Rezultate practice citate de Rebut efectuate pe betoane în care s-a variat numai natura cimentului (s-au utilizat 8 cimenturi diferite) au dat rezultate foarte diferite din punctul de vedere al compactării apreciată prin densitatea aparentă, prin rezistența la strivire a cuburilor imediat după compactare și prin determinarea rezistențelor la compresiune la vîrsta de 7 și 28 zile. Autorul cercetărilor [14] explică aceste rezultate prin „structura rețelei capilare a produsului proaspăt" încît rezistențele betonului proaspăt cresc de la simplu la dublu în cazul folosirii cimenturilor măcinate mai fin.

Folosirea eficientă în betoane a cimenturilor cu finețe mare de măcinare cere utilizarea unor forțe de vibrare în concordanță cu valorile coeficienților reologici ai betonului determinați în mare măsură de proprietățile reologice ale matricei betonului. Pulberile minerale, la finețea de măcinare a cimenturilor, influențează compactarea betonului în măsura în care influențează limita de curgere și viscozitatea pastelor din beton prin granulometria lor și a naturii lor fizico-chimice (v. capitolul 8).

Compactarea prin vibrare este un procedeu simplu dar are efecte limitate ținînd seamă că realizarea ei, după anularea coeziunii matricei, se produce prin deplasări tangențiale sub efectul impulsurilor exercitate, a gravitației și a atracției capilare.

Presarea. Folosirea unei *presiuni exterioare* poate determina formarea unor structuri mai compacte cu proprietăți mecanice ridicate. Energia prin presare se localizează astfel încît provoacă alunecări după suprafețe unde rezistența la forfecare este minimă. Alunecările provoacă și rearanjarea particulelor încît efectul de presare se va distribui la un moment dat în întreg volumul materialului. Folosirea unor energii mari de presare va determina și distrugerea straturilor difuze dintre particulele care se pot apropia la distanțe mici pînă la grosimea straturilor adsorbite fixe (v. fig. 1.21) formîndu-se direct structuri de coagulare apropiată cores-

punzătoare minimului E_{min} de pe curba de energie potențială (v. fig. 1.22). Efectul presării depinde în mare măsură de compresibilitatea pastei de ciment din beton și în consecință de conținutul în ciment al betonului.

Încercări făcute pe paste de ciment [15] de consistență normală arată scăderea porozității în funcție de presiunea aplicată (fig. 2.9). La creșterea raportului a/c de la 0,30 la

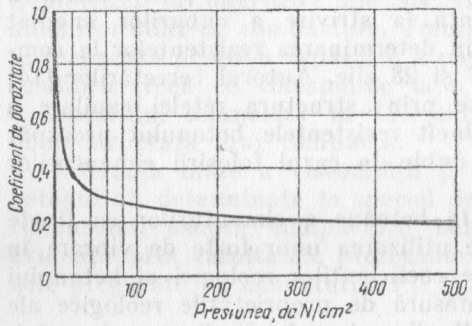


Fig. 2.9. Curba de compactare prin compresiune a pastei de ciment cu consistență normală; $\frac{a}{c} = 0{,}30$.

0,50 coeficientul de porozitate crește de 3 ori. Dealtfel calculele privind previziunea rezistențelor mecanice și rezultatele obținute pînă în prezent se bazează pe compactarea avansată prin presare cu micșorarea importantă a porozității. Încercări pe paste de ciment au dat rezistențe mecanice mari chiar la un grad de hidratare al cimentului scăzut [16].

Vibropresarea. Vibropresarea betonului este cel mai eficient mijloc de compactare. Vibrarea determină o deformație de curgere a sistemului care poate fi compactat într-o stare avansată prin aplicarea unor forțe suplimentare de compresiune. În fig. 2.10 se dă variația rezistenței la compresiune a cimentului întărit 28 zile, compactat prin vibropresarea pastei de ciment de consistență normală, cimentul avînd marca 400 daN/cm², determinările fiind efectuate pe cuburi cu latura de 10 cm, vibrarea realizîndu-se cu frecvența de 6 960 vibrații/minut și amplitudinea 0,8 mm, concomitent cu o presare [15]. Rezistența la compresiune la 28 zile a betoanelor obținute din ciment de marcă 400 daN/cm² cu agregate avînd dimensiunea maximă 10 mm, cu raportul

apă/ciment egal cu 0,27 este prezentată în fig. 2.11 din care rezultă creșterea eficienței procedeului cu creșterea dozajului în ciment.

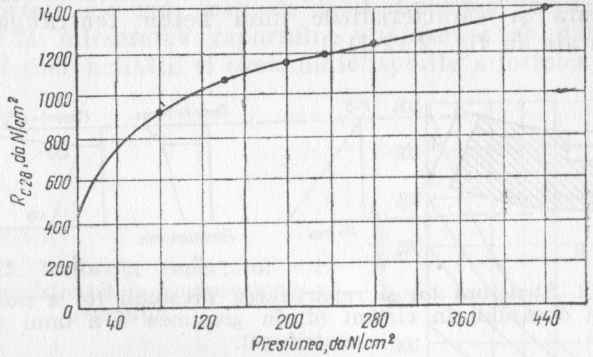


Fig. 2.10. Variația rezistenței pietrei de ciment vibropresate în funcție de presiunea aplicată.

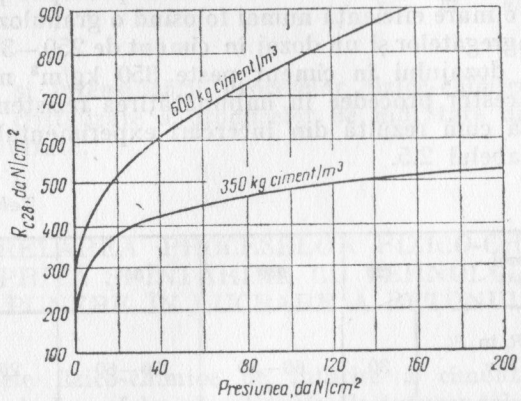


Fig. 2.11. Influența presiunii și a dozajului în ciment asupra rezistenței la compresiune a betonului.

Extragerea excesului de apă din beton. Obținerea betoanelor compacte se poate realiza și din amestecuri plastice și fluide prin extragerea excesului de apă și de aer din beton

în timpul compactării s-au pus în lucrare. Astfel de procedee sînt: *centrifugarea, vacuumarea, presarea în tipare cu pereți permeabili pentru apă* și impermeabili pentru ciment. Toate aceste procedee influențează mult structura betoanelor. Structura și caracteristicile unui beton centrifugat sînt prezentate în fig. 2.12 [15].

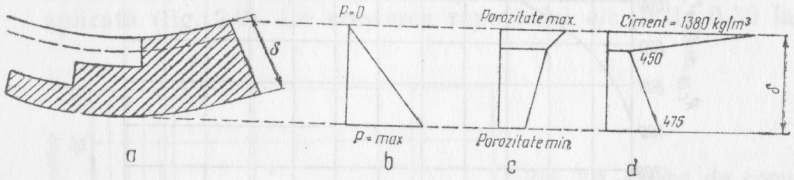


Fig. 2.12. Structura (*a*) și repartizarea presiunii (*b*) a porozității (*c*) și a dozajului în ciment (*d*) în grosimea δ a unui element centrifugat.

Procedeele de compactare, care se bazează pe eliminarea excesului de apă și de aer din betonul proaspăt pus în lucrare, au o mare eficiență numai folosind o granulozitate bine aleasă a agregatelor și un dozaj în ciment de 250—350 kg/m³. Creșterea dozajului în ciment peste 350 kg/m³ micșorează aportul acestor procedee în îmbunătățirea rezistențelor mecanice așa cum rezultă din încercări experimentale prezentate în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5.

Dozaj kg/m³	120	250	350	400
Sporul R_c în % la 100 zile	30	60—80	50—60	20—25

Folosirea unor cimenturi cu activitate mai mare dă posibilitatea ca prin procedeele de punere în lucrare a betonului (vibrare, presare, laminare, vibropresare) să se obțină rezultate mai bune. Variația rezistențelor mecanice în funcție de raportul apă/ciment și de marca cimentului este prezentată grafic în fig. 2.13 [17]. Se constată o creștere liniară a rezis-

tenței la compresiune cu scăderea raportului apă/ciment în limitele 0,50 . . . 0,30. Diferențierea în contribuția calității cimentului la sporirea rezistențelor mecanice este mare la raporturi *a/c* mai mici de 0,50. Sporirea rezistențelor inițiale la micșorarea raportului apă/ciment se datorește creșterii compactității și contribuției sporite a forțelor inter-

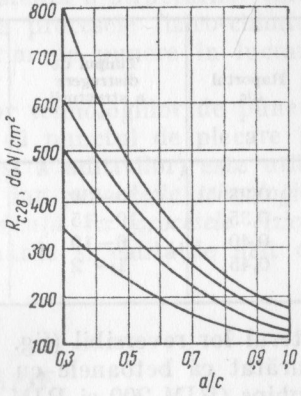


Fig. 2.13. Influența raportului *a/c* asupra rezistenței la compresiune a betonului.

fazice cît și intensificării proceselor fizico-chimice de dizolvare și cristalizare a produselor de hidratare din soluții mai concentrate.

2.3. CORELAREA PROCESELOR FIZICO-CHIMICE DE PRIZĂ ȘI ÎNTĂRIRE CU TEHNOLOGIA DE PUNERE ÎN LUCRARE A BETONULUI

Procesele fizico-chimice de întărire a cimenturilor în beton stau la baza folosirii raționale ale tuturor tehnologiilor de fabricare a betonului în fazele de amestecare, transport, punere în lucrare. Pentru a se obține o compactitate maximă și bune proprietăți de rezistența mecanică, toate fazele tehnologice trebuie conduse în concordanță cu formarea structurii de întărire. Timpul optim de punere în lucrare a betonului t_m sau de aplicare a oricărui tratament cu deranjarea structurii, trebuie să se facă în perioada cînd pasta

de ciment sau mortarul de ciment din beton au proprietăţi tixotrop-reversibile. În tabelul 2.6 se dau valori caracteristice ale transformărilor tixotrope ale pastelor de ciment imediat după preparare [15]. Valoarea coeficienţilor reologici variază însă în timp atît prin mărimea lor, cît şi prin caracterul lor reversibil (fig. 1.26). Cercetări efectuate de noi au arătat că betoanele cu cimenturi bogate în $3CaO \cdot Al_2O_3$ şi ghips (RIM 200 şi RIM 300) trebuie puse în lucrare într-un timp cît mai scurt după preparare. Formarea din primele minute a hidroaluminatului de calciu trisulfatic cristalin determină o consolidare a cărei distrugere nu se mai reface reversibil; în schimb betoanelor confecţionate din cimenturi bogate în silicaţi de calciu şi cu un conţinut redus în C_3A şi ghips, nu le dăunează o punere în lucrare mai tîrzie dar în concordanţă cu perioada de existenţă a structurilor tixotrop-reversibile. Concordanţa între procesele fizico-chimice de priză şi întărire şi timpul optim de punere în lucrare este prezentată în fig. 2.14 [18].

Tabelul 2.6

Raportul a/c	Timpul de distrugere a structurii s	Timpl de restabilire a structurii s	Tensiunea limită de curgere τ_0, N/m²	
			Pînă la distrugere	după distrugeıe
0,28	25—30	25—30	264	244
0,35	10—15	10—15	130	130
0,40	6—10	6—10	63	54
0,45	1— 2	1— 2	21,5	18

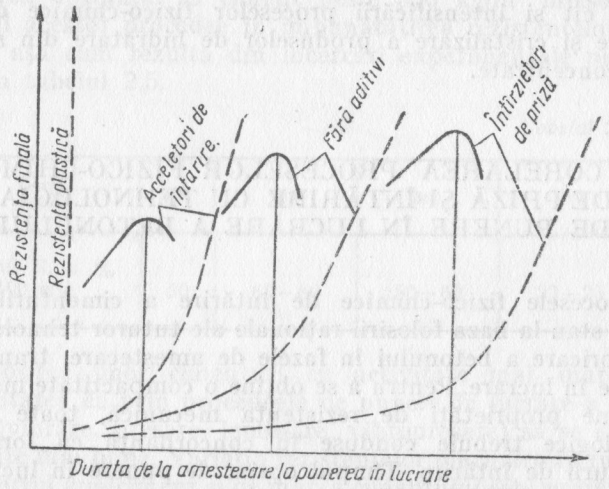


Fig. 2.14. Corelaţia între timpul optim de punere în lucrare a betonului şi proprietăţile sale.

Descrierea sumară a principiilor tehnologiilor de punere în lucrare a betonului subliniază că punctul de plecare în folosirea eficientă a materialelor (şi a aditivilor) este utilizarea unei compoziţii judicioase, iar *procedeele tehnologice trebuie utilizate în strînsă concordanţă cu procesele fizico-chimice*, care determină transformările şi calităţile atît de variate ale betoanelor întărite.

BIBLIOGRAFIE

1. Steopoe, A., Moldovan, V. RILEM, Durabilité of Concrete. RILEM Prague (1962), 329.
2. Gamski, K. Toulouse, RILEM 22—24, (1972), 77.
3. Steopoe, A. *La durabilité du beton.* Eyrolles, Paris, 1970.
4. Farran, J. Rev. Mat. Construction, 492, (1956), 322.
5. Farran, J. RILEM Toulouse 22—24, (1972), 60.
6. Wittman, F. H. RILEM, Toulouse, 2, (1972), 174.
7. Moldovan, V. Silikattechnik 8/9, (1973), 282—286.
8. Moldovan, V. Internationale Baustoff und Silikattagung, Weimar 3, (1970), 143.
9. Moldovan, V. Buletin Institut Construcţii Bucureşti, 7, (1967), 250.
10. Dron, R., Petit, P. H. RILEM, Toulouse, 22—24, (1972), 47.
11. Lafuma, H., *Liants hydrauliques*, Dunod, Paris, 1964.
12. L'Hermite, R. *Ideés actuelles sur la tehnologie du beton.* IBTP, Paris, 1955.
13. * * * — RILEM, 45, (1975), 255.
14. Rebut, P. *Ghid practic pentru vibrarea betoanelor* (trad. din l. franceză). Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
15. Ahverdov, I. H. *Visokoprocinii beton*, GILSASM, Moskva, 1961.
16. Roy, D. M., Gonda, G. R. XI Silik Conf. Budapest, 1973, Procedings, 445—458.
17. Hummel, H. *Das Beton*, Ed. Wilhelm Ernst u. Sohn, Berlin, 1959.
18. Petrosian, M. O. P. — RILEM, Moskva, (1964), 103.

PARTEA A II-A
BAZELE FIZICO-CHIMICE ALE FOLOSIRII ADITIVILOR ÎN BETOANE

3. ADITIVI MODIFICATORI AI PROCESELOR DE PRIZĂ ȘI ÎNTĂRIRE

3.1. DEFINIȚIE. CLASIFICARE

Aditivii modificatori de priză și întărire sînt produse care își manifestă în principal influența asupra vitezei proceselor de priză și întărire pe care le modifică în sensul dorit.

Aditivii tratați în acest capitol sînt în cea mai mare parte substanțe solubile în apă care modifică viteza de dizolvare a constituenților anhidri din ciment și viteza de coagulare și cristalizare a produselor de hidratare. Prin interacțiuni chimice cu produsele de hidratare ale cimentului unele substanțe utilizate ca aditivi pot forma noi combinații a căror proprietăți influențează desfășurarea în continuare a prizei și întăririi.

O clasificare riguroasă este greu de făcut ținînd seamă că uneori aceeași substanță poate avea o acțiune de accelerare sau întîrziere a prizei în funcție de procentul utilizat și de caracteristicile de compoziție ale sistemului în care se introduce. În tabelul 3.1 se dau exemple de substanțe cu acțiune predominantă recunoscută de accelerare sau de întîrziere a prizei cimenturilor portland.

Ținînd seamă de procesele fizico-chimice pe care acești aditivi le determină, de tehnologiile de punere în lucrare a betoanelor și de proprietățile produselor întărite, aditivii din această categorie vor fi tratați în următoarele grupe:

— acceleratori de priză;
— acceleratori de priză și întărire;
— acceleratori de întărire;
— întîrzietori de priză.

Tabelul 3.1

Aditivi acceleratori	Substanțe anorganice	*Acizi*: HCl, HNO_3 *Baze*: $NaOH$, KOH, $LiOH$, $Ba(OH)_2$ *Săruri*: de Ca: $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaNO_2$ de Na: $NaCl$, $Na_2SO_4^2$, Na_2SiO_3, $NaAlO_2$, $NaNO_3$, Na_2CO_3, $Na_2S_2O_3$, NaF, Na_2SiF_6 de K: KCl, K_2SO_4, K_2SiO_3, K_2CO_3 de NH_4: $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl de Al: $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2$ de Fe: $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ de Sn: $SnCl_4$, $SnCl_2$ de Mg: $MgCl_2$
	Substanțe organice	*Amine*: trietanolamină, hidroxilamină, uree, glicol, acid acetic, acid oxalic formaldehidă, resorcină
Aditivi întîrzietori de priză	Substanțe anorganice	$Ca(OH)_2$, Na_3PO_4, K_3PO_4, $HCaPO_4$, H_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, $B_4O_7H_2$, $B_4O_7Na_2$, ZnO, PbO (pentru cimenturile cu alcalii), fluosilicați
	Substanțe organice	Acizii și sărurile acizilor hidrocarboxilici (ex. acid gluconic, gluconații de sodiu, calciu), hidrații de carbon, (zahăr, glucoză), glicerina, acizii humici, caseina, dextrină, carboximetilceluloză

Modul lor de acțiune este complex. O analiză a factorilor esențiali care determină desfășurarea proceselor fizico-chimice în prezența aditivilor din această categorie va ajuta la o mai bună înțelegere și stăpînire a acțiunii lor.

3.2. FACTORI MODIFICATORI AI PROCESELOR DE PRIZĂ ȘI ÎNTĂRIRE

Aditivii modificatori ai prizei și întăririi betoanelor de ciment fiind în majoritatea lor substanțe solubile în apă, acțiunea acestora trebuie privită ca un rezultat al interacțiunii lor cu apa de amestec și apoi ca interacțiune a soluțiilor apoase, cu anumite caracteristici termodinamice, cu mineralele anhidre din ciment sau cu compușii hidratați.

3.2.1. Elemente de cinetică la întărirea cimenturilor

Considerînd desfășurarea unor reacții chimice în sisteme eterogene *fără trecerea liantului în soluție* procesul este determinat în prima fază de reacția chimică de suprafață după ecuația:

$$\frac{d\alpha}{dt} = KSc_1c_2 \tag{3.1}$$

în care:

α este gradul de hidratare;
t — timpul;
S — suprafața de reacție;
c_1 și c_2 — concentrațiile reactanților la suprafața de contact.

Reacția în continuare este determinată de difuziune a cărei cinetică poate fi exprimată prin relația:

$$\alpha = k_1\sqrt{\lg t} + k_0 \tag{3.2}$$

în care k și k_0 sînt constante ale procesului determinate de natura reactanților și a produselor de hidratare și a căror valoare trebuie determinată experimental.

Cînd procesele de hidratare-hidroliză se desfășoară *cu trecerea liantului în soluție* cantitatea de substanță ce trece

în soluție M din unitatea de suprafață, în unitatea de timp, este dată de expresia:

$$M = Ae^{-E/kT} \tag{3.3}$$

în care:

A este factor de proporționalitate;
E — energia de activare;
k — constanta lui Boltzman;
T — temperatura absolută.

Dacă viteza de desprindere a particulelor din rețea este mai mică decît viteza de difuziune a particulelor în masa solventului procesul decurge în domeniul cinetic. Dacă însă viteza de trecere a substanței de la suprafața solidului în stratul limită este mult mai mare decît viteza sa de difuziune în masa solventului, procesul este determinat de difuziune și este exprimat prin relația:

$$\frac{dn}{dt} = S\frac{D}{\delta}\cdot\frac{dc}{dx} \tag{3.4}$$

în care:

n este numărul de moli care difuzează în timpul t;
S — suprafața de difuziune;
D — coeficient de difuziune;
δ — grosimea stratului limită de difuzinne;
$\frac{dc}{dt}$ — gradientul de concentrație.

În cazul în care dizolvarea este însoțită de reacție chimică, intensitatea procesului este influențată de viteza reacției chimice și este exprimată într-o formă generală prin relația [1]:

$$\frac{dn}{dt} = SAx_0\cdot\exp(-E_x/kT)[1-\varphi(c)] \tag{3.5}$$

în care notațiile au semnificațiile arătate mai înainte, ținîndu-se seamă de transformarea chimică, și apare în plus funcția $\varphi(c)$ care explicitată se aseamănă cu ecuația lui Langmuir:

$$\varphi(c) = \frac{\beta\cdot b_x}{1+b_x} \tag{3.6}$$

în care:

b_x este raportul dintre concentrația în stratul limită c_x și concentrația de saturație c_s;

β — factor fără dimensiuni.

Admițînd în continuare că întărirea cimenturilor decurge prin procese de nucleație și cristalizare pînă la dimensiuni coloide, caracteristicile soluțiilor determină cinetica procesului prin apariția germenilor și creșterea acestora prin cristalizare.

Viteza V_1 de apariție a germenilor în procesul de nucleație este dată de relația:

$$V_1 = k e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \tag{3.7}$$

în care:

ΔG este variația de energie liberă, egală cu travaliul de formare a germenilor. Iar cum ΔG se poate calcula în funcție de concentrația soluției, relația de sus devine:

$$V_1 = k_1 e^{-\frac{k_2}{\left(\frac{c_s - c_0}{c_0}\right)^2}}, \tag{3.8}$$

unde:

c_s este concentrația soluției suprasaturate;

c_0 — solubilitatea substanței;

k_1 și k_2 — sînt două constante ale procesului.

Viteza de creștere ulterioară a germenilor este condiționată de difuziunea ionilor sau moleculelor din soluție spre centrele de cristalizare apărute în prima fază și este dată de legea lui Fick:

$$V_2 = \frac{SD}{\delta}(c_s - c_0) \tag{3.9}$$

în care:

S este suprafața germenului de cristalizare;

D — coeficientul de difuziune;

δ — grosimea stratului limită de difuziune.

Probabilitatea de apariție a particulelor coloide — deci a solurilor — sau a celor necoloide — cristale grosiere — depinde de raportul V_1/V_2.

Dacă $V_1 \gg V_2$ apare un număr mare de germeni de cristalizare iar creșterea lor este lentă. Este cazul compușilor de hidratare cu solubilitate mică de tipul hidrosilicaților de calciu unde valoarea $c_s - c_0$ este mare.

Dacă $V_1 \ll V_2$ apare un număr mic de germeni pe care se depun cu viteză mare molecule sau ioni și iau naștere cristale mari. Solubilitatea mare a substanței c_0 reprezintă „o rezistență la nucleație" și formarea germenilor este stînjenită. Este cazul cristalizării hidroaluminaților de calciu, a $Ca(OH)_2$, a sărurilor complexe care apar sub forma unor cristale bine dezvoltate.

Gradul de dispersie al produselor de hidratare depinde de raportul V_1/V_2, ceea ce însemnează că este cu atît mai mare cu cît solubilitatea substanței este mai mică.

Modificatorii de priză și întărire tratați în acest capitol acționează în primul rînd asupra solubilizării constituenților din ciment, modifică gradul de suprasaturare al soluțiilor, viteza de creștere a neoformațiunilor și prin aceasta structura produsului finit în cazul formării unor produse de hidratare cu o solubilitate limitată pot să apară particule cu dimensiuni coloide (exemplu hidrosilicați de calciu) cu structura de sol cu stabilitatea determinată de compoziția soluțiilor. Dacă prin reacțiile chimice ale aditivilor cu produsele de hidratare ale cimentului rezultă săruri puțin solubile ($CaCO_3$, CaC_2O_4, $BaSO_4$ etc.) se formează inițial suspensii care se depun.

3.2.2. Activitatea ionică a soluțiilor de electroliți

Coeficienții de activitate ai electroliților variază în funcție de natura electrolitului (electroliți slabi, electroliți tari) de concentrație, de temperatură. Coeficienții de activitate ai unor electroliți tari la 25°C sînt dați în tabelul 3.2. Se vede că odată cu creșterea concentrației, coeficienții de activitate descresc (formarea perechilor de ioni) și apoi de la o anumită valoare cresc. În cazul electroliților slabi, coeficientul de activitate scade cu creșterea concentrației întrucît scade numărul ionilor liberi din soluție.

Tabelul 3.2

Molalitate	HCl	NaCl	$CaCl_2$	H_2SO_4	$ZnSO_4$
0,001	0,966	0,966	0,888	0,720	0,734
0,05	0,833	0,821	0,584	0,341	0,202
0,1	0,798	0,778	0,524	0,266	0,148
1	0,811	0,656	0,725	0,131	0,044
2	1,01	0,670	1,554	0,125	0,035
3	1,31	0,719	3,38	0,142	0,014

3.2.3. Tăria ionică

Cîmpul electric dezvoltat de un ion în soluție depinde de concentrația sa, de valență și de prezența altor ioni, astfel încît fiecare soluție este caracterizată printr-o tărie (forță) ionică cu consecințe asupra tuturor proceselor fizico-chimice din sistem. Tăria ionică a unei soluții f_i este semisuma termenilor obținuți prin înmulțirea concentrațiilor c ale fiecărui ion cu pătratul valenței sale:

$$f_i = \frac{1}{2}(c_1Z_1^2 + c_2Z_2^2 + \dots) \qquad (3.10)$$

Astfel tăria ionică pentru o soluție 0,1 molală de KCl este egală cu 0,1, pentru o soluție 0,2 molală de NaCl este 0,2 în timp ce pentru o soluție molală 0,2 de $CaCl_2$ este 0,6. La concentrații mai mari, natura speciei ionice influențează diferit activitatea unei soluții încît activitatea medie a unui electrolit este în funcție de tăria ionică totală a soluției la care contribuie și ionii străini din sistem.

3.2.4. Influența ionului comun asupra solubilității substanțelor

Dacă în soluția unui electrolit greu solubil se adaugă un electrolit conținînd un ion comun cu el, de exemplu NaOH într-o soluție de $Ca(OH)_2$, o parte din substanța mai greu

solubilă precipită din soluție, astfel încît produsul de solubilitate să rămînă constant (conform legii acțiunii maselor) de unde rezultă că solubilitatea unui electrolit este mai mică în prezența unui ion comun decît în apa curată. Prezența ghipsului ca regulator de priză creează o suprasaturare în CaO a soluției din pasta de ciment, întîrziind priza (fig. 1.20). Stabilitatea hidrosilicaților și a hidroaluminaților de calciu în prezența unei soluții de $Ca(OH)_2$ este o confirmare a acestei reguli. Prezența alcaliilor poate duce la descompunerea acestor cristalohidrați cu solubilitate foarte mică într-o soluție de $Ca(OH)_2$. Micșorarea solubilității unei sări în prezența unor ioni comuni se poate calcula din legea constantei de echilibru, care în cazul de față devine *produs de solubilitate* sau produs ionic. Efectul de ion comun se aplică și la solubilitatea electroliților ușor solubili (NaCl, KCl) doar că în aceste cazuri solubilitatea nu se poate calcula conform legii acțiunii maselor care se aplică numai soluțiilor diluate.

Există cazuri cînd introducerea unor ioni comuni mărește solubilitatea unor compuși greu solubili datorită formării unor *complecși solubili*. Așa se explică prezența în soluție a unor cantități importante de Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, în soluțiile din ciment la folosirea anumitor acceleratori de priză și întărire. Mărirea solubilității prin formarea complecșilor solubili este tot un rezultat al legii produsului de solubilitate.

3.2.5. Influența *p*H-ului

Constituenții lianților minerali, fiind săruri provenite din acizi slabi și baze puternice (cimentul portland, cimentul aluminos, zgurile de furnal etc.) rezultă că procesele de hidratare-hidroliză sînt sensibil influențate de valoarea concentrațiilor în ioni H^+ și ioni HO^-. De asemenea, mulți dintre aditivii utilizați în betoane modifică *p*H-ul soluțiilor cu consecințe imediate asupr a proceselor de priză și întărire.

Determinări experimentale arată o intensificare a hidratării silicaților de calciu în medii acide și în medii bazice și a aluminaților de calciu în medii bazice. Rezultă că o cale pentru

intensificarea acestor procese este îmbogățirea mediului în ioni H^+ sau HO^-.

Apa se disociază într-un grad foarte mic conform reacției:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- + 57 \text{ Kjouli/mol}$$

Constanta de disociere a apei pure este:

$$Kd = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]} \qquad (3.11)$$

care la 25°C are valoarea de $1{,}008 \cdot 10^{-14}$.

Reacția de disociere a apei fiind endotermă însemnează că prin creșterea temperaturii constanta de disociere crește și scade valoarea *p*H-ului conform datelor din fig. 3.1.

În medii care nu sînt neutre, concentrațiile ionilor H_3O^+ și HO^- nu mai sînt egale, dar sînt legate tot timpul între ele prin egalitatea (3.11). Orice mărire a concentrației ionilor H_3O^+ provoacă micșorarea corespunzătoare a concentrației

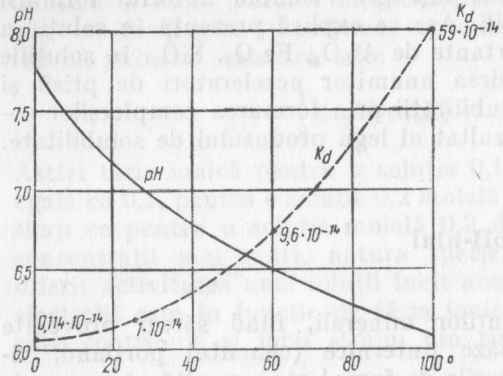


Fig. 3.1. Variația *p*H-ului și a constantei de disociere K_d în funcție de temperatură.

ionilor HO^-(tabelul 3.3). Caracterul electroliților, apreciat prin natura și gradul lor de disociere, sau hidroliza substanțelor folosite ca aditivi pot schimba gradul de disociere al apei și caracterul soluției cu consecințe de cea mai mare importanță asupra desfășurării reacțiilor de hidratare și hidroliză a lianților.

Tabelul 3.3

H_3O^+	ioni g/l	1	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-11}	10^{-13}	10^{-14}
HO^-	ioni g/l	10^{-14}	10^{-13}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}	1
*p*H		0	1	3	5	7	9	11	13	14

3.2.6. **Coagularea sub acțiunea electroliților**

Prezența electroliților în sistemul ciment-apă modifică procesele de interacțiune a liantului anhidru cu apa dar și stabilitatea particulelor hidratate cu dimensiuni coloide de tipul hidrosilicaților de calciu și prin aceasta și viteza de hidratare și hidroliză. Particulele coloide au la suprafață stratul dublu electric caracterizat prin valoarea potențialului exprimat prin relația (1.4). În sistemele disperse, încărcarea electrică a fazelor este o consecință a faptului că faza cu constanta dielectrică mai mare are potențialul pozitiv. Natura chimică determină de asemenea încărcarea electrică a particulelor. Exemplu, gelul de silice și de acizi polisilicici în medii apoase sînt încărcate negativ iar gelurile de hidroxid de aluminiu și de hidroxid de fier sînt încărcate pozitiv.

Pentru concentrații mici de electrolit adăugat, potențialul electrocinetic crește și curbele de variație a acestuia prezintă un maxim după care potențialul scade pînă aproape de *punctul izoelectric* cînd se produce coagularea. Fenomenele sînt puțin mai complexe dacă se ține seama că stabilitatea particulelor coloide, în cazul solurilor de silice și de acizi polisilicici existenți în ciment (cu caracter hidrofil), este determinată atît de valoarea potențialului electrocinetic, cît și de existența învelișurilor de adsorbție lichide. La adaos de electrolit în proporții mici, potențialul electrocinetic crește prin adsorbția selectivă a ionilor și creșterea densității de sarcină, conform formulei (1.4). La concentrații mai mari de electrolit, se produce o comprimare a stratului difuz,

conform formulei (1.5), care atrage după sine micşorarea potenţialului electrocinetic. Coagularea în medii apoase se produce înainte de punctul izoelectric la o valoare critică a potenţialului electrocinetic de 10—30 mV. Aceasta arată existenţa forţelor de atracţie şi de altă natură decît electrostatice (forţe van der Waals, forţe capilare) care sînt capabile să producă coagularea cînd repulsia electrostatică a scăzut pînă la o anumită valoare critică μ_{cr} caracteristică fiecărui sistem.

Concentraţia minimă de electrolit c_c exprimată în milimoli sau miliechivalenţi la litru care produce coagularea se numeşte *prag de coagulare*. Mărimea inversă $1/c_c$ caracterizează *capacitatea de coagulare* a electrolitului respectiv. Asupra particulelor încărcate electronegativ cea mai mare influenţă o exercită adaosul de acizi, adică de ioni H^+ şi invers, asupra particulelor electropozitive cea mai mare influenţă o au ionii electronegativi HO^-. Cu cît ionii au o valenţă mai mare, cu atît acţiunea lor este mai puternică. Ionii pozitivi se pot aranja în ordinea capacităţii de coagulare.

$$K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+},$$

ordine care susţine regula valenţei: cînd valenţa ionilor creşte în progresie aritmetică pragurile de coagulare scad în progresie geometrică (Schulze-Hardy). Peste efectul valenţei se suprapun însă şi alte procese care pot deveni hotărîtoare în coagularea solilor. De exemplu, în cazul ionilor alcalini pragurile de coagulare se dispun în seria:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$$

Stabilirea acestor *serii liotrope* ale ionilor se face după entalpia lor de hidratare (tabelul 1.2). Această caracteristică complectează mecanismul de acţiune al ionilor coagulanţi care probabil că se hidratează cu apa adsorbită la suprafaţa particulelor disperse cu distrugerea stabilităţii după schema din fig. 3.2.

În amestec, de electroliţi cu concentraţiile c_c', c_c'', c_c^n, pragurile de coagulare sînt aditive:

$$c_c = \frac{c_c' + c_c'' + \dots c_c^n}{n}$$

De la această regulă există abateri prin antagonism: $c_c > \frac{c_c' + c_c''}{2}$ sau prin sensibilizare: $c_c < \frac{c_c' + c_c''}{2}$.

Acţiunea electrolitului depinde şi de modul cum este adăugat [3]. La o adăugare treptată solul devine mai stabil decît în cazul în care se adaugă dintr-o dată (acomodare) sau rareori devine mai instabil (acomodare negativă).

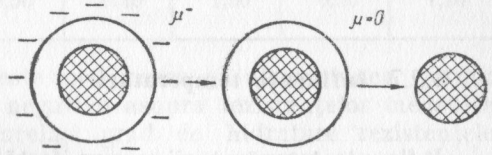


Fig. 3.2. Schema coagulării solurilor hidrofile.

În prezenţa unor ioni ca: Al^{3+}, Fe^{3+}, H^+, HO^- se poate produce o dublă coagulare (fig. 3.3) deoarece cationii se vor adsorbi la suprafaţa particulelor (încărcate negativ) iar la concentraţii corespunzătoare pragului critic aduc potenţialul suprafeţei la valoarea critică de coagulare ($\mu \approx 0$).

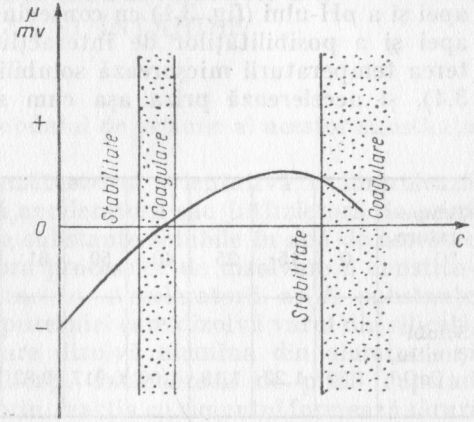


Fig. 3.3. Coagularea dublă la adaos de electrolit sau la contactul a două soluri cu sarcini contrare.

Creşterea în continuare a concentraţiei este însoţită de adsorbţia ionilor pe suprafaţa al cărui potenţial creşte în valoare pozitivă, iar ca urmare a respingerii particulelor se obţine din nou starea de sol, fenomenul numindu-se *peptizare*.

Sporirea în continuare a concentraţiei poate duce la o comprimare a stratului difuz urmată de coagulare. Fenomenele sînt asemănătoare şi la adaosul unui alt sol cu semn contrar. Viteza de coagulare este determinată de valoarea barierei de energie existentă între particulele care se ciocnesc şi poate fi o coagulare rapidă sau o coagulare lentă în funcţie de anularea factorilor stabilizatori în momentul ciocnirii particulelor. Exemplu solul de silice are o coagulare rapidă pentru un *p*H=5,5 la temperatura de 20°C.

3.2.7. **Influenţa temperaturii**

Influenţa temperaturii se manifestă atît prin modificarea vitezei de reacţie, a naturii reacţiilor chimice, cît şi prin modificarea, structurii produselor întărite.

Prin creşterea temperaturii se realizează energia de activare necesară desfăşurării reacţiilor chimice conform ecuaţiei lui Arhenius [v. ecuaţia (1.2)]. Variaţia temperaturii determină o variaţie corespunzătoare a produsului ionic al apei şi a *p*H-ului (fig. 3.1) cu consecinţe asupra proprietăţilor apei şi a posibilităţilor de interacţiune cu cimentul. Creşterea temperaturii micşorează solubilitatea $Ca(OH)_2$ (tabelul 3.4), şi accelerează priza aşa cum se vede în tabelul 3.5

Tabelul 3.4

Temperatura, °C	0	15	25	40	50	61	82	90	99	150	200
Solubilitatea, g CaO/l	1,30	1,22	1,13	1,00	0,917	0,82	0,65	0,59	0,52	0,25	0,05

pentru cimentul P_5 din tabelul 1.4. Prin ridicarea temperaturii se produc modificări în desfăşurarea reacţiilor chimice dar se modifică şi morfologia produselor de hidratare care la temperaturi ridicate au o structură mai grosieră, porozitatea

Tabelul 3.5

Raportul $\frac{a}{c}$	0,28		0,40		0,50	
Început I Sfîrşit S	I	S	I	S	I	S
5°C	4,30	9	5,30	12	7,15	13,30
20°C	2,00	3,30	3	4,30	3,30	4,45
40°C	1,15	2,15	1,30	3,30	1,45	4,00
60°C	0,45	1,30	1,15	2,00	1,30	2,05
80°C	0,30	0,50	0,40	1,00	0,50	1,10

produselor întărite este mai mare şi dimensiunea porilor creşte cu consecinţe negative asupra rezistenţelor mecanice finale [4,5]. Pentru acelaşi grad de hidratare rezistenţele sînt mai mici cînd întărirea s-a produs la temperaturi mai ridicate (v. fig. 2.5).

3.3. MECANISMUL DE ACŢIUNE AL ADITIVILOR MODIFICATORI DE PRIZĂ ŞI ÎNTĂRIRE

O teorie unitară a modului de acţiune al acestor substanţe nu s-a elaborat încă.

O explicaţie cuprinzătoare şi orientativă o formulează Joisel [6]. El admite că acceleratorii sau întîrzietorii de priză şi întărire trebuie să fie substanţe solubile în apă de amestec încît să acţioneze asupra proceselor de dizolvare a constituenţilor anhidri din clincher. Acceleratorii ar fi substanţe care cuprind fie anioni puternici care dizolvă varul din silicaţi, fie cationi puternici care dizolvă alumina din aluminaţi şi eventual silicea din silicaţi. Întîrzietorii de priză cuprind anioni şi cationi care prin reacţia cu cimentul formează săruri insolubile care precipită la suprafaţa granulelor de ciment şi îndeplinesc rolul de „colmatori" întîrziind procesele de hidratare şi hidroliză. Această explicaţie a mecanismului de acţiune al aditivilor modificatori de priză şi întărire lămu-

reşte multe probleme legate de activitatea chimică posibilă a acestor substanţe în interacţiune cu diferiţi constituenţi din clincherul de ciment portland, aluminos, zguri, puzzolane. Dar date experimentale scot în evidenţă diferenţa mare care există între acţiunea $CaCl_2$ şi NaCl sau $FeCl_3$ deşi toate aceste cloruri conţin un anion puternic, Cl^-. De asemenea, există diferenţe mari în comportarea ca modificatori de priză a aluminatului, silicatului sau tetraboratului de sodiu deşi toate aceste săruri dau în soluţie un cation puternic, Na^+. La aceste semnalări mai trebuie adăugată constatarea că majoritatea substanţelor disociabile electrolitic acţionează diferit în funcţie de concentraţia lor: în proporţii mici pot fi întîrzietori de priză iar adăugate în proporţii mari accelerează priza, sau invers (v. fig. 3.15).

Alţi cercetători [7] clasifică aditivii după mecanismul lor de acţiune în două categorii: a) care nu reacţionează chimic sau au o activitate chimică foarte slabă (electroliţi, centre de cristalizare) şi b) aditivi care reacţionează chimic cu cimentul. Aditivii care nu reacţionează chimic cu liantul măresc viteza de dizolvare a liantului prin sporirea forţei ionice a soluţiei iar aditivii care reacţionează chimic formează compuşi noi care constituie centre de cristalizare în formarea structurii în curs de întărire.

După modul lor de acţiune Mihail face următoarea clasificare [8]:

— categoria I cuprinde substanţe care reacţionează uşor cu $Ca(OH)_2$ cu formarea unor săruri de calciu greu solubile (silicaţii şi aluminaţii solubili, săruri de fier, aluminiu, cupru);

— categoria a II-a cuprinde substanţe care accelerează precipitarea $Ca(OH)_2$ (exemplu $CaCl_2$, diverşi hidroxizi);

— categoria a III-a cuprinde substanţe care au ca efect principal interacţiuni chimice cu hidroaluminaţii de calciu cu formarea unor complecşi relativ stabili care cristalizează de obicei în cristale mari alungite (exemplu $CaSO_4$);

— categoria a IV-a cuprinde substanţe care reacţionează concomitent cu aceeaşi viteză atît cu $Ca(OH)_2$ pe care îl trec în carbonat de calciu cît şi cu hidroaluminaţii de calciu cu formarea hidrocarboaluminaţilor de calciu (exemplu: acidul carbonic, carbonaţii solubili etc.).

Toate aceste teorii contribuie la lămurirea proceselor complexe care se produc la hidratarea şi hidroliza cimentului

în prezenţa acestor substanţe şi influenţele sînt evidente în special pentru substanţele date ca exemplu.

În explicarea proceselor de priză şi întărire şi a acţiunii aditivilor modificatori de priză şi întărire trebuie să se ţină seama atît de procesele de *dizolvare-cristalizare* care se petrec în soluţii, cît şi de *proprietăţile sistemelor coloide* cărora le aparţin şi cimenturile hidratate şi în curs de hidratare mai ales în perioada de formare a structurilor iniţiale. Astfel pe baza cercetărilor efectuate de noi şi din datele existente în literatură, parţial prezentate mai înainte, considerăm că aditivii acceleratori după acţiunea lor *predominantă* ar putea fi împărţiţi în trei subgrupe.

3.3.1. Aditivi cu acţiune dizolvantă, care sporesc forţa ionică a soluţiei iar ionii exercită o acţiune coagulantă

Acceleratorii modifică hidroliza şi hidratarea constituenţilor mineralogici din cimentul portland în primul rînd prin *solubilizarea* constituenţilor anhidri şi prin *coagularea* produselor de hidratare. Din tabelul 3.6 rezultă că acţiunea accelerator a unor acizi sau baze creşte cu tăria acidului sau a bazei, dată prin gradul de ionizare [11]. Formarea hidrosilicaţilor de calciu şi coagularea acestora este o cauză a prizei şi întăririi cimenturilor. „Sinereza" fenomen caracteristic sistemelor co-

Tabelul 3.6

Substanţa	Grad de ionizare	Acţiunea manifestată asupra prizei
HCl	0,876	accelerator puternic
HNO_3	0,82	accelerator
H_2SO_4	0,55	accelerator slab
H_3BO_3	0,0001	încetinitor
NaOH	0,73	accelerator puternic
KOH	0,77	accelerator puternic
$Ba(OH)_2$	0,69	accelerator mai slab
NH_4OH	0,004	nu accelerează întărirea

loide liofile este proprie şi hidrosilicaţilor de calciu şi contribuie la întărirea acestora. Structurile de coagulare sînt proprii şi hidroaluminaţilor de calciu care, în procesul formării unor structuri cristaline, trec prin starea de „coacervare" (stare instabilă a unei substanţe coloide intermediară între starea de dizolvare şi precipitare). Apariţia structurilor de coagulare sau existenţa stării fluide (sol) este în principal rezultatul variaţiei potenţialului electrocinetic de la suprafaţa particulelor din sistem. Pentru hidrosilicaţii de calciu J. Bernal pune formula chimică generală: $Ca[SiO_2(OH)_2][Ca(OH)_2]_x \cdot [H_2O]_y$, în care x variază de la 0 la 0,5 pentru CSH(I) şi $x=1$ pentru CSH(II). Formula presupune existenţa ionului $[SiO_2(OH)^-_2]^{2-}$ şi a unei structuri micelare cu formula $[SiO_2(OH)_2]^{2n-}_n$ încărcată electronegativ (v. fig. 1.21). Încărcarea negativă se datoreşte plecării ionilor Ca^{2+} din silicaţii de calciu iar macroanionii (silicatici) hidrataţi rămîn cu sarcină negativă. Particulele de $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ se încarcă electropozitiv.

La un adaos de electrolit în cantităţi mici nu se produce coagularea deoarece potenţialul electrocinetic creşte ca urmare a adsorbţiei selective a ionilor, iar coagularea se produce pentru o concentraţie de electrolit corespunzătoare pragului de coagulare (v. fig. 3.3). Coagularea este accelerată în prezenţa ionilor cu valenţă mare. Influenţa valenţei cationului asupra prizei cimenturilor rezultată din determinări experimentale [9] este prezentată în fig. 3.4.

Valoarea *p*H-ului prezintă o mare importanţă în formarea structurilor de coagulare şi în intensificarea hidratării şi hidrolizei. La folosirea unui aditiv cu caracter acid este accelerată hidratarea cimentului nu numai prin uşurarea dizolvării varului, ci prin accelerarea hidratării şi hidrolizei silicaţilor de calciu întrucît la adaosul unui acid puternic *p*H-ul se micşorează, dar cum produsul ionic $[H_3O^+][HO^-]$ este constant în anumite condiţii, însemnează că din doi acizi prezenţi cel mai solubil (adăugat) precipită pe cel cu solubilitate mică (acizii polisilicici). Acţiunea acceleratoare a unui acid creşte cu tăria acidului dată prin constanta de aciditate sau prin gradul de ionizare aşa cum rezultă din tabelul 3.6.

Electroliţii formaţi din baze puternice şi acizi slabi hidrolizează formînd *soluţii cu caracter bazic* şi sînt acceleratori de

priză în special prin intensificarea dizolvării aluminaţilor de calciu şi a formării structurilor de coagulare rapidă, ionii de Al^{3+} avînd o puternică acţiune coagulantă. Substanţe ca: Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $NaAlO_2$, NaOH, KOH sînt acce-

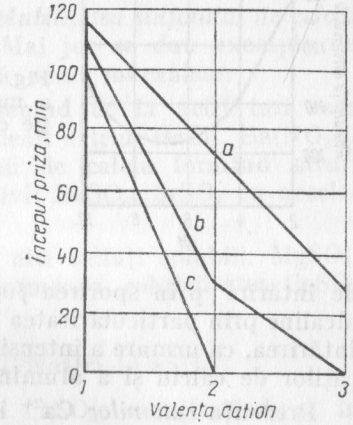


Fig. 3.4. Dependenţa timpului de priză al cimentului de sarcina şi concentraţia cationului electrolitic din soluţie:
a — 0,1 g/l; *b* — 0,5 g/l; *c* — 1 g/l.

leratori puternici ai prizei cimentului portland. Hidroxizii alcalini accelerează intens priza cimentului aluminos ca urmare a dizolvării aluminaţilor de calciu. Bazele puternice ar aparţine acestui gen de aditivi. Alcaliile din cimentul portland acţionează ca şi alcaliile introduse ca acceleratori de priză. Acţiunea lor este mai lentă pentru că trecerea în soluţie este mai lentă. *p*H-ul soluţiei apoase în contact cu cimentul la 7 zile ajunge la 12,5 în timp ce *p*H-ul soluţiei saturate de $Ca(OH)_2$ determinat a fost de 11,85. Orice acţiune de neutralizare a alcaliilor duce la încetinirea prizei.

Electroliţii formaţi din acizi puternici şi baze slabe: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ prin hidroliză se formează *soluţii cu caracter acid* şi cu influenţe însemnate asupra hidratării silicaţilor de calciu, fiind aditivi care accelerează întărirea, sau în doze mai mari priza şi întărirea. Acizii (puternici) acţionează în acest mod. Prezenţa ionilor Al^{3+}, Fe^{3+}, Sn^{4+} exercită o puternică acţiune *coagulantă*, accelerînd în special priza.

Influența *p*H-ului apei de amestecare asupra întăririi mortarelor de ciment portland rezultă din fig. 3.5 [12].

Sărurile (electroliții) *provenite din acizi tari și baze tari* (NaF, KF, Na_2SO_4, $NaNO_3$) sînt acceleratori ai proceselor

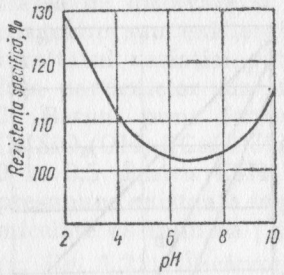


Fig. 3.5. Variația rezistenței specifice a mortarelor de ciment-nisip, în funcție de *p*H-ul apei de amestec, întărite prin tratare termică.

de întărire prin sporirea *forței ionice* a soluției. Fluorurile alcaline prin particularitatea lor accelerează atît priza cît și întărirea, ca urmare a intensificării hidratării și hidrolizei silicaților de calciu și a aluminaților de calciu.

Prezența *cationilor* Ca^{2+} în compoziția sărurilor exemplificate intensifică hidratarea silicaților de calciu atît prin efectul ionului comun, cît și prin participarea prin reacții directe la formarea combinațiilor complexe cu rol însemnat în procesele de priză și întărire și vor fi descrise la pct. 3.3.3.

3.3.2. **Aditivi care influențează solubilitatea $Ca(OH)_2$ și a $CaSO_4$**

Întrucît viteza proceselor de priză și întărire este dependentă de solubilizarea și precipitarea (cristalizarea) aluminaților de calciu și de solubilizarea CaO și cristalizarea $Ca(OH)_2$ considerăm o subgrupă de aditivi aceia care își manifestă acțiunea principală asupra factorilor menționați.

Folosirea gipsului ca întîrzietor de priză al cimentului portland se bazează în principal pe reacția cu aluminații de calciu și întîrzierea precipitării din soluție a acestora. $Ca(OH)_2$ în soluție ar fi un întîrzietor de priză și întărire a cimentului portland dar existența alcaliilor din ciment

evită un astfel de fenomen. Prezența ghipsului micșorează, de asemenea, solubilitatea $Ca(OH)_2$ după graficul din fig. 1.20.

Substanțele care micșorează solubilitatea hidroxidului de calciu sînt acceleratori de priză și acceleratori de întărire: alcaliile (v. tabelul 1.6), NaCl, KCl, $CaCl_2$ (ultima accelerează mai mult priza și întărirea prin efecte multiple).

Substanțele care micșorează solubilitatea sulfatului de calciu accelerează priza și întărirea. Mai jos se dau exemple de substanțe care acționează după acest mecanism:

— sărurile anorganice provenind de la acizi tari care conțin ioni mai electropozitivi decît calciu: $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $SrCl_2$ etc. reacționează cu ionii de calciu formînd săruri insolubile ale cationilor respectivi: $BaSO_4$, $SrSO_4$ cu accelerarea prizei;

— sulfatul de sodiu, ca și alți sulfați solubili: $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ etc., micșorează, de asemenea, solubilitatea $CaSO_4$ conform echilibrului:

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaSO_4$$

creindu-se o suprasaturare în $CaSO_4$, manifestîndu-și în special rolul de acceleratori de priză și întărire;

— substanțe ca zahărul (zaharoza) în proporții mici întîrzie priza dar în proporții mari măresc solubilitatea CaO[4] cu precipitarea din soluție a $Ca(OH)_2$ sau a zaharaților (tabelul 3.7) cu efecte de accelerare bruscă a prizei;

— ridicarea temperaturii micșorează solubilitatea, atît a $Ca(OH)_2$, cît și a $CaSO_4$.

Tabelul 3.7

12°C			45°C		
Zahăr	CaO	Fază solidă	Zahăr	CaO	Fază solidă
0	0,137	$Ca(OH)_2$	0	0,102	$Ca(OH)_2$
5	0,75	$Ca(OH)_2$	5	0,41	$Ca(OH)_2$
20	2,02	$Ca(OH)_2$	10	1,04	$Ca(OH)_2$
20	2,05	$Ca(OH)_2$	20	3,18	$Ca(OH)_2$
29,2	8,50	zaharat	30	5,90	$Ca(OH)_2$
			40	9,25	$Ca(OH)_2$
			42,5	10,02	zaharat

În concluzie rezultă că toți factorii (acizi, baze, săruri, temperatura) care micșorează solubilitatea $Ca(OH)_2$ în sensul scoaterii acestuia din soluție accelerează întărirea și priza. Toți factorii care măresc suprasaturarea soluției în $CaSO_4$ accelerează priza (și întărirea).

3.3.3. Aditivi care intră în reacție chimică cu produsele de hidratare ale cimentului cu formarea de săruri complexe

Apariția unui volum mai mare de produse de hidratare solide în unitatea de timp, fie ca rezultat al vitezei de hidratare, fie a unor *reacții chimice suplimentare determinate de aditivi* accelerează priza și întărirea. Compușii cimentului hidratat care intră ușor în reacții chimice cu substanțele folosite ca aditivi sînt hidroaluminații de calciu, hidroferiții de calciu și $Ca(OH)_2$. Sărurile anorganice de calciu provenind de la acizi tari ca: $CaSO_4$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, folosite ca aditivi reacționează direct cu aluminații de calciu în faza inițială a hidratării cu formare de săruri complexe cu formula generală:

$3CaO \cdot R_2O_3 \cdot CaX \cdot mH_2O$, $3CaO \cdot R_2O_3 \cdot CaY_2 \cdot mH_2O$

$3CaO \cdot R_2O_3 \cdot 3CaX \cdot nH_2O$ $3CaO \cdot R_2O_3 \cdot 3CaY_2 \cdot nH_2O$

în care:

R este Al sau Fe;

Y — anion monovalent;

X — anion bivalent;

m — 10 . . . 12;

n — 30 . . . 32.

Astfel de aditivi sînt acceleratori de întărire eficienți.

Prin formarea unor săruri complexe cu hidroaluminații de calciu, $CaCl_2$ întîrzie priza cimentului dar accelerează întărirea în faza inițială. $CaCl_2$ reacționează cu CaO și $Ca(OH)_2$ cu formarea unor compuși de forma: $3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ cu o solubilitate în apă mai mare decît CaO și accelerează hidroliza silicaților de calciu. $CaCl_2$ formează, de asemenea cristalohidrați de forma $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$ și $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 13H_2O$ accelerînd întărirea cimentului.

Și alte substanțe, descrise după alt mecanism de acțiune predominantă în prima fază, intervin în reacții chimice cu produsele de hidratare ale cimentului și formează combinații simple sau săruri complexe iar efectul lor este cumulat, ca de exemplu: NaF, KF, Na_2SO_4, K_2SO_4, $NaNO_3$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ etc.

În explicarea mecanismului de acțiune al aditivilor trebuie să se țină seama și de *natura produselor de reacție*. Produsele de reacție cu un volum mai mare decît volumul fazei inițiale (exemplu hidroaluminatul de calciu trisulfatic) sînt capabile să ecraneze granulele de ciment (cînd se formează la suprafața lor unde suprasaturarea este mai mare) și îngreuiază procesele de difuziune cu consecințe asupra prizei. Aditivii acceleratori care formează prin reacții chimice produși ce nu pot ecrana granulele de clincher accelerează reacțiile de priză prin mărirea forței ionice a soluțiilor, prin intensificarea reacțiilor chimice (NaF, KF, Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $NaAlO_2$ etc), prin efectul coagulant al unor ioni din aditivi sau proveniți din ciment.

Din cele descrise rezultă complexitatea acțiunii aditivilor modificatori de priză și întărire mai ales ținînd seamă de faptul că aceeași substanță poate acționa pe căi diferite.

3.3.4. Aditivi întîrzietori de priză

Modul de acțiune al aditivilor utilizați ca încetinitori de priză va fi descris în detaliu în § 3.7.2. Ei își bazează acțiunea în principal pe:

— micșorarea vitezei de hidratare și hidroliză a constituenților mineralogici din cimentul anhidru;

— formarea unor straturi protectoare la suprafața granulelor de ciment fie ca rezultat al adsorbției, fie prin precipitarea unor substanțe ca rezultat al unor reacții chimice.

3.4. ACCELERATORI DE PRIZĂ

3.4.1. Definiție. Utilizări

Aditivii acceleratori de priză sînt produse utilizate în scopul accelerării proceselor de priză pînă la cîteva (2—5) minute. Ei se folosesc în compoziția pastelor și a mortarelor fine de ciment pentru obturarea fisurilor, a găurilor, în scopul opririi infiltrațiilor de apă, a executării unor părți ale construcțiilor provizorii care să protejeze de viiturile de apă. Această categorie de aditivi trebuie să ducă la o *rigidizare imediată* a pastelor sau mortarelor, fără a se cere o evoluție favorabilă în timp a rezistențelor mecanice, cînd lucrările au un caracter provizoriu. În unele țări se fabrică „cimenturi prompte" utilizate în aceste scopuri al căror timp de priză este de 2 la 4 min [2].

3.4.2. Substanțe acceleratoare de priză

În lipsa cimenturilor prompte ele se pot prepara. Un amestec de ciment portland cu ciment aluminos în proporții bine stabilite determină o priză rapidă (fig. 3.6). Accelerarea intensă a prizei se datorește prezenței $Ca(OH)_2$ eliberat de cimentul portland. La un *p*H ridicat apar hidroaluminați bazici de tipul $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ în locul hidroaluminaților slab bazici. De asemenea, $Ca(OH)_2$ reacționează și cu $Al(OH)_3$ existent, cu formare de hidroaluminați de calciu bazici, care în lipsa ghipsului precipită. Coagularea rapidă determină o priză aproape instantanee.

Priza rapidă se poate realiza și cu ajutorul aditivilor chimici. În acest scop se utilizează aluminat de sodiu $Na_2O \cdot Al_2O_3$, carbonat de sodiu Na_2CO_3, silicat de sodiu Na_2SiO_3, hidroxizi alcalini NaOH, KOH, carbonat de amoniu $(NH_4)_2CO_3$, procente mai mari de cloruri, etc. Efectul lor depinde mult de compoziția cimentului și de procentul adăugat.

Aluminatul de sodiu este un accelerator puternic pentru cimenturile portland și zguri, atît la temperaturi obișnuite,

cît și la temperaturi scăzute. La noi în țară s-a utilizat aluminatul de sodiu ca aditiv la mortare destinate obturării infiltrațiilor de apă în galerii subterane. Unele influențe ale aluminatului de sodiu asupra prizei cimentului portland și

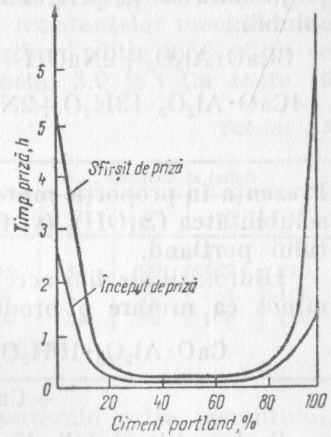


Fig. 3.6. Timpul de priză al unui amestec de ciment portland și ciment aluminos.

asupra rezistențelor la compresiune ale mortarului 1:3 sînt prezentate în tabelul 3.8. Creșterea raportului apă/ciment nu influențează mult priza dar rezistențele mecanice scad și mai accentuat.

Tabelul 3.8

Aditiv %	Priza, min.		R_c mortarului, daN/cm²	
	Început	Sfîrșit	1 zi	28 zile
0	180	265	96	360
0,5	150	165	107	320
1	60	120	79	220
2	20	40	62	110
3	4	6	60	80

Accelerarea prizei cimenturilor prin folosirea aluminatului de sodiu se datorește formării aluminaților de calciu cu bazicitate mare cu eliberare de alcalii după reacția:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + 4Ca(OH)_2 + 10H_2O = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O + 2NaOH$$

Influența alcaliilor, KOH și NaOH, se manifestă intens. Folosirea alcaliilor în procente cuprinse între 1 și 10% accelerează începutul de priză pînă la cîteva minute, cu o scădere a rezistențelor mecanice ale mortarelor la vîrsta de 28 zile [10], datorită în primul rînd formării aluminaților alcalini solubili:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O + 2NaOH \rightleftarrows Na_2O \cdot Al_2O_3 + 4Ca(OH)_2 + 10H_2O$$

Prezența în proporție mare a ionilor comuni HO^- micșorează solubilitatea $Ca(OH)_2$ (v. tabelul 1.6) accelerînd priza cimentului portland.

Hidroxizii alcalini accelerează brusc priza cimentului aluminos ca urmare a produșilor de reacție:

$$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O + 2NaOH \rightleftarrows Na_2O \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + 10H_2O$$

Carbonații solubili: Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, utilizați în proporții mari (pînă la 10—15%) determină o accelerare accentuată a prizei iar scăderile de rezistență depind de procentul adăugat și de compoziția cimentului. Reacțiile chimice determinate de carbonații alcalini sînt următoarele [13]:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2O \cdot SiO_2 + 3Ca(OH)_2$$

Existența în soluție a aluminatului de sodiu, a hidroxidului de sodiu măresc forța ionică a soluției și accelerează în continuare procesele de hidratare-hidroliză. Prezența bioxidului de carbon nu neutralizează acțiunea alcaliilor:

$$NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Prezența permanentă a alcaliilor în soluția de echilibru cu produsele de hidratare reduc rezistența betonului dar nu corodează armăturile din oțel. Carbonații alcalini se utilizează și ca aditivi antigel (v. cap. 6). Carbonatul de calciu are o

solubilitate foarte scăzută și poate reacționa cu hidroaluminații de calciu formînd săruri complexe, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$, care contribuie la creșterea rezistențelor mecanice în faza inițială.

Influența carbonatului de amoniu ($(NH_4)_2CO_3$ asupra prizei cimentului portland și asupra rezistențelor mecanice ale mortarelor plastice din ciment-portland alitic (65% C_3S) cu compoziția 1:5 sînt date în tabelul 3.9 [8.] Cu toate că

Tabelul 3.9

$(NH_4)_2CO_3$	Timp de priză, %		R_c, daN/cm² la (zile:)				
	Început	Sfîrșit	1	3	7	28	56
0	100	100	34	65	90	162	215
1	5	10	29	55	70	134	156
2	3	10	16	32	82	168	188
3	2	nu s-au determinat					

sărurile de amoniu accelerează puternic priza cimentului, utilizarea lor este limitată doar la carbonatul de amoniu și la oxalatul de amoniu care formează săruri insolubile. Celelalte săruri de amoniu (sulfat, sulfit azotat, clorura etc.) formează săruri solubile cu scăderi mari ale rezistențelor mecanice. Mai trebuie subliniat că toate sărurile de amoniu degajă amoniac care corodează puternic oțelul.

Accelerarea bruscă a prizei o pot exercita și alte substanțe ca: sulfat de sodiu, silicat de sodiu în proporții mari 10—40% față de ciment [2]. Cu cît temperatura de lucru este mai joasă cu atît se folosesc proporții mai mari de aditivi.

Aditivii care accelerează puternic priza, enumerați mai sus, determină hidratarea intensă în faza inițială a aluminaților de calciu și formarea unor structuri de *coagulare rapidă*, afînate.

Aditivii acceleratori de priză se prezintă sub formă de pulbere sau sub formă de soluție concentrată care se amestecă cu cimentul în momentul utilizării. Suprafața pe care se aplică trebuie bine curățată. Amestecurile se pregătesc în cantități mici ținînd seamă de priza lor rapidă și se pun în lucrare în momentul cînd amestecul a început să se încălzească. Timpul de priză se poate regla prin alegerea cimen-

turilor potrivite, iar pentru o mai intensă accelerare se poate utiliza apă încălzită în care se dizolvă aditivul. În cazul unor presiuni mai mari ale apei, după aplicare, materialul se ține presat pînă la terminarea prizei. După aplicare este indicată menținerea unei umidități necesare.

3.5. ACCELERATORI DE PRIZĂ ŞI ÎNTĂRIRE

3.5.1. **Definiție. Utilizări**

Aditivii acceleratori de priză și întărire sînt produse care accelerează priza și intensifică accentuat creșterea rezistențelor inițiale ale mortarelor și betoanelor fără a influența defavorabil înafara unor limite tolerate, evoluția rezistențelor ulterioare. Acești aditivi cer de cele mai multe ori tehnologii speciale de punere în lucrare a betonului prin: injectare, torcretare etc.

Astfel de aditivi se utilizează în lucrări de consolidare a bolților și pereților galeriilor subterane în exploatări miniere, la construcția și întreținerea șoselelor din beton, betonarea taluzurilor, betonări pe timp rece etc. Betonul face priza în cîteva (2—10) minute și se întărește într-un timp foarte scurt cu bune proprietăți de rezistență și durabilitate în timp. Tehnologia de punere în lucrare trebuie să fie în strînsă legătură cu cinetica dezvoltării rezistențelor mecanice determinată de natura cimentului, natura și proporția aditivului. Operația de betonare trebuie efectuată în perioada în care betonul sau mortarul de ciment au încă proprietăți tixotrope.

3.5.2. **Substanțe acceleratoare de priză și întărire**

Aditivii utilizați intensifică reacțiile de hidratare-hidroliză, reacționează cu cimentul iar produsele rezultate trebuie să fie capabile să dezvolte rezistențele mecanice necesare și

stabile în timp. Substanțele cercetate și experimentate pînă în prezent sînt: florurile alcaline (NaF, KF), sulfatul de fier, $Fe_2(SO_4)_3$ sau diferite compoziții cu denumiri tehnice care conțin substanțe cu acțiune acceleratoare ca: aluminat de sodiu, clorura de aluminiu $AlCl_3$, clorura ferică $FeCl_3$, clorura de calciu $CaCl_2$, hidroxizi alcalini etc.

Rezultate bune s-au obținut prin folosirea ca aditiv a 1—3 % NaF. Creșterea rezistențelor mecanice (rezistența plastică) în funcție de timp, în ore, este dată în fig. 3.7 [15]. Fluorura de sodiu fiind puțin solubilă în apă (4,2 g/l soluție la 20°C) se amestecă în prealabil foarte intim cu cimentul și apoi cu agregatele. Fluorura de potasiu care are o solubilitate mai mare în apă nu s-a cercetat din cauza prețului de cost mai ridicat. Betoanele puse în lucrare au avut bune proprietăți la păstrarea în continuare, în condiții de umiditate. Mecanismul de acțiune a NaF (energia de legătură Na-F este 750 kjouli/mol) se bazează pe reacția violentă a acesteia cu $Ca(OH)_2$ cu formare de CaF_2 (energia de legătură Ca-F este de 770 kjouli/mol.).

$$NaF + Ca(OH)_2 = CaF_2 + 2NaOH$$

Fluorura de calciu rezultată în aceste condiții se prezintă sub forma unui precipitat foarte greu solubil în apă și chiar

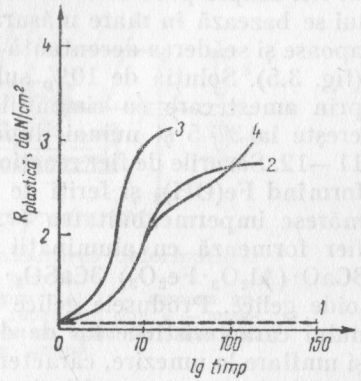


Fig. 3.7. Cinetica creșterii rezistenței plastice într-un mortar de ciment portland 1 : 3, $\frac{a}{c}$ = 0,50 cu folosirea NaF:
1 — fără aditiv; 2 — 1% NaF; 3 — 2% NaF; 4 — 2% NaF la —5°C.

în acizi diluați. Cu timpul poate trece în stare cristalină, cristalizînd în sistemul cubic. Ea poate reacționa cu hidroaluminații de calciu cu formare de săruri complexe de tipul $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaF_2 \cdot nH_2O$ care contribuie la creșterea rezis-

tenţelor iniţiale. Alcaliile eliberate accelerează procesele de hidratare. Cea mai mare eficienţă se obţine prin folosirea cimenturilor alitice şi care au un conţinut ridicat în C_3A (>7%). Datorită preţului de cost ridicat al fluorurii de sodiu (şi mai ales a fluorurii de potasiu) cît şi a solubilităţii lor scăzute astfel de substanţe se utilizează în produsele comerciale în amestec cu proporţii limitate de carbonaţi alcalini: Na_2CO_3, K_2CO_3 sau de aluminat de sodiu $NaAlO_2$.

Rezultate bune s-au obţinut prin folosirea *sărurilor de fier* [16] şi în special a sulfatului de fier cît şi a unor aditivi acceleratori care au în compoziţie aluminat de sodiu [11]. Sărurile de fier cercetate au fost: azotatul de fier $Fe(NO_3)_3$, sulfatul de fier $Fe_2(SO_4)_3$, clorura ferică $FeCl_3$. Toate sărurile de fier enumerate au avut o acţiune de accelerare a întăririi în faza iniţială. Dintre sărurile de fier, sulfatul feric este recomandat în utilizare ca accelerator de priză şi întărire întrucît a determinat o creştere intensă a rezistenţei plastice a pastelor şi mortarelor de ciment (cu compoziţia 1:2) cu îmbunătăţirea rezistenţelor mecanice la 24 ore şi la 28 zile. Sulfatul feric s-a utilizat, sub formă de soluţie, în proporţie de 2,5—6% faţă de ciment. Acţiunea sa este influenţată de natura cimentului. Acţiunea acceleratoare a sărurilor de fier asupra proceselor de hidratare şi hidroliză ale cimentului se bazează în mare măsură pe caracterul acid al soluţiilor apoase şi scăderea accentuată a *p*H-ului soluţiilor de amestec (fig. 3.5). Soluţia de 10% sulfat de fier are un $pH \approx 0{,}8$ iar prin amestecare cu cimentul în primele 30 secunde *p*H-ul creşte la 3—5 şi numai după 3 minute *p*H-ul a crescut la 11—12. Sărurile de fier reacţionează în continuare cu $Ca(OH)_2$ formînd $Fe(OH)_3$ şi feriţi de calciu care colmatează porii şi măresc impermeabilitatea (v. cap. 5). Anionii sărurilor de fier formează cu aluminaţii combinaţii complexe de tipul $3CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$ $3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ alături de produse coloide gelice. Produsele gelice care conţin fier transmit betonului caracteristicile lor de deformaţie: contracţie la uscare şi umflare la umezire, caracteristici ce trebuie avute în vedere în folosirea unor astfel de compoziţii.

Cercetări efectuate în U.R.S.S. subliniază rezultate bune obţinute în accelerarea prizei şi întăririi iniţiale prin folosirea sulfatului de fier $Fe_2(SO_4)_3$ şi a unui amestec alcătuit

din clincher de ciment aluminos fin măcinat, Na_2CO_3 şi $Ca(OH)_2$ [16].

Caracteristica esenţială a mortarelor şi betoanelor cu aditivi acceleratori de priză şi întărire este degajarea mare de căldură şi deformaţiile însoţitoare, începînd cu primele minute de la amestecare.

O metodă precisă de cercetare a variaţiilor dimensionale a mortarelor şi betoanelor de ciment începînd cu primele minute de la amestecare este prezentată în fig. 3.8 [17]. Corpurile de probă prismatice *2* se deformează liber pe baia de mercur *1*, iar acul indicator *7* urmează deformaţia prismei măsurată la sistemul optic *8*. Măsurările se fac în condiţii de echilibru higrometric controlat *4* în camera ermetică *3*.

Progrese în domeniul aditivilor modificatori de priză sînt de aşteptat în special în obţinerea şi utilizarea unor aditivi modificatori de priză şi întărire care să determine o întărire rapidă fără scăderea rezistenţelor mecanice finale.

În prezent se fabrică „cimenturi cu priză reglată" care necesită punerea în lucrare a amestecurilor în intervalul 2 la 45 min. Rezistenţa la compresiune la o oră este mai mare

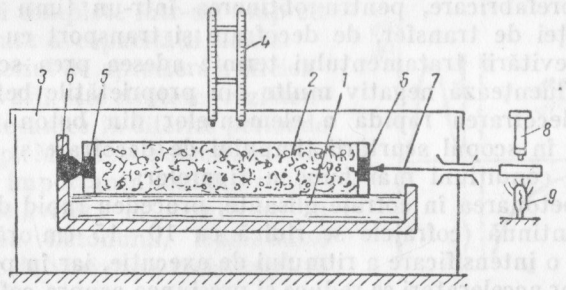


Fig. 3.8. Aparat pentru măsurarea deformaţiilor în timpul prizei:
1 — baie de mercur; *2* — epruvete; *3* — camera ermetică; *4* — higrometru; *5* — reper din oţel; *6* — magnet; *7* — ac indicator; *8* — sistem optic de măsurare; *9* — sursa de lumină.

de 70 daN/cm² iar la 28 zile au rezistenţa cimentului portland obişnuit [18]. În astfel de cimenturi componentul mineralogic $3CaO \cdot Al_2O_3$ este înlocuit cu fluoroaluminat de calciu, conţinutul în $2CaO \cdot SiO_2$ este redus, iar conţinutul în SO_3

variază între 1 și 12%. Fluoroaluminatul de calciu determină o rezistență inițială mare dar și o priză accelerată, de aceea se utilizează și un întîrzietor de priză. Proprietățile betoanelor cu un astfel de ciment sînt similare betoanelor cu ciment portland obișnuit. În compoziția lor se pot adăuga aditivi fluidizanți, antrenatori de aer, hidrofugi etc.

3.6. ACCELERATORI DE ÎNTĂRIRE

3.6.1. **Definiție. Utilizări**

Acceleratorii de întărire sînt aditivi care intensifică creșterea rezistențelor mecanice ale mortarelor și betoanelor în faza inițială fără să influențeze defavorabil rezistențele finale și fără o influență esențială asupra prizei.

Acceleratorii de întărire se recomandă a se utiliza în următoarele condiții:

— prefabricare, pentru obținerea într-un timp scurt a rezistenței de transfer, de decofrare și transport cu posibilitatea evitării tratamentului termic adesea prea scump și care influențează negativ multe din proprietățile betonului;

— decofrarea rapidă a elementelor din beton turnate monolit în scopul scurtării timpului de decofrare și a utilizării în condițiuni mai bune a tiparelor;

— betonarea în cofraje glisante, procedeu rapid de betonare continuă (cofrajele se ridică cu 10—15 cm/oră), care permite o intensificare a ritmului de execuție, iar în prezența aditivilor acceleratori se reduce și presiunea asupra cofrajului;

— betonarea pe timp răcoros necesită folosirea aditivilor acceleratori alături de măsurile necesare a fi luate în astfel de condiții;

— în toate lucrările din beton cînd se urmărește reducerea perioadei de menținere în cofraj, de întreținere ulterioară și dare în exploatare;

— aditivii acceleratori se pot utiliza în amestec cu alți aditivi, în special cu aditivii fluidizanți (v. cap. 4) în scopul reducerii raportului apă/ciment.

Betonul cu aditivi din această grupă trebuie să prezinte toate proprietățile fizico-mecanice ale betonului de rezistență pus în lucrare prin folosirea tehnologiilor proprii betonului obișnuit și, în plus, o întărire accelerată în perioada inițială. Rezultă că aprecierea locului, a rolului și a calităților aditivilor acceleratori de întărire se poate face numai în comparație și în concordanță cu alte mijloace și procedee folosite în acest scop.

3.6.2. **Activarea proceselor de întărire**

3.6.2.1. **Aprecierea procedeelor de activare a întăriri.** Activarea proceselor de întărire a lianților este un obiectiv a cărui realizare trebuie urmărită cu perseverență în tehnologia betonului în scopul folosirii complete într-un timp cît mai scurt a capacității liante.

Criteriul de apreciere a eficienței activării, este creșterea rezistențelor mecanice în diferite perioade de timp. Mcedlov Petrosian subliniază importanța folosirii noțiunilor de „viteză" și „accelerare" în întărirea betonului, trasîndu-se curbele de variație a rezistenței în timp $\frac{dR}{dt}$ și de variație a vitezei de întărire, $\frac{d^2R}{dt^2}$ așa cum rezultă din fig. 3.9. [19]

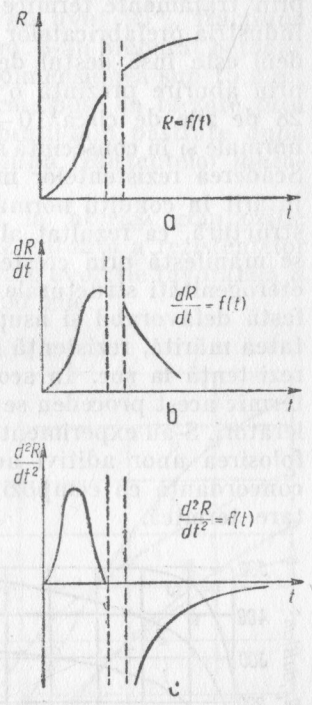


Fig. 3.9. Variația rezistenței (*a*), vitezei (*b*) și accelerării întăririi (*c*) funcție de timp.

Cu ajutorul unor astfel de grafice se poate face o apreciere valorică a eficacității procedeelor utilizate; ele permit evaluarea timpului pentru aplicarea eficientă a diferitelor tratamente asupra betonului în curs de întărire.

Metodele de activare a întăririi sînt variate: acţiuni mecanice (măcinarea cimentului, amestecare forţată, amestecarea prealabilă a mortarului fin), acţiuni chimice (aditivi, hidratarea prealabilă a cimentului), acţiuni fizice (tratamente hidrotermice, acţiunea curentului electric) etc.

3.6.2.2. **Influenţa tratamentelor hidrotermice** Întărirea prin tratamente termice este un procedeu mult utilizat, în industria prefabricatelor în scopul accelerării întăririi. Procedeul este însă destul de scump, iar betonul tratat termic prin aburire prezintă o scădere a rezistenţelor mecanice la 28 de zile de circa 10—25% faţă de întărirea în condiţii normale şi în consecinţă se folosesc dozaje în ciment mai mari. Scăderea rezistenţelor mecanice la 28 zile (faţă de betonul întărit în condiţii normale) este un rezultat al defectelor de structură, ca rezultat al tratamentului termic, defecte care se manifestă prin creşterea porozităţii, a fisurilor şi a unei eterogenităţi structurale accentuate [14]. Defectele se manifestă defavorabil şi asupra altor proprietăţi ca: permeabilitatea mărită, rezistenţă la îngheţ-dezgheţ micşorată, o slabă rezistenţă la şoc. În scopul reducerii duratei tratamentului termic acest procedeu se asociază cu folosirea aditivilor acceleratori. S-au experimentat şi s-au obţinut rezultate bune prin folosirea unor aditivi acceleratori de întărire bine aleşi în concordanţă cu compoziţia cimentului şi cu regimul de tratare termică.

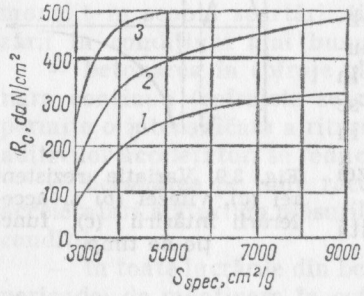


Fig. 3.10. Variaţia R_c a mortarelor normale funcţie de suprafaţa specifică a cimentului:
1 — 24 h; 2 — 3 zile; 3 — 28 zile.

3.6.2.3. **Influenţa fineţei de măcinare a cimentului.** Sporirea fineţei de măcinare şi o granulozitate judicioasă a cimentului este un mijloc eficient de sporire a rezistenţelor mecanice ale betonului în faza iniţială. În fig. 3.10 sînt prezentate

rezultate obţinute pe mortare din ciment portland, 1 : 3, întărite în condiţii normale prin variaţia suprafeţei specifice a cimentului [20].

În cercetările efectuate de noi (în colaborare cu Institutul de Cercetări pentru industria lianţilor şi azbocimentului) am utilizat cimenturile notate P_6, P_7, P_8, P_9, (v. tabelul 1.4). Cimenturile fin măcinate P_7 şi P_8 au avut 95% fracţiune sub 30 μm şi 50% fracţiune sub 10 μm. S-au preparat betoane cu dozaj de 400 kg/m³, agregate cu dimensiunea sub 15 mm, consistenţa dată prin tasare 1—2 cm, puse în lucrare prin vibrare cu o frecvenţă de 3 000 vibraţii/min păstrate după decofrare în condiţii standard. Evoluţia rezistenţelor mecanice este prezentată în fig. 3.11.

Fineţea de măcinare avansată la aceeaşi compoziţie mineralogică determină o creştere accentuată a rezistenţelor mecanice în intervalul 12—24 ore cu o evoluţie favorabilă a rezistenţelor care se menţine şi la 90 zile.

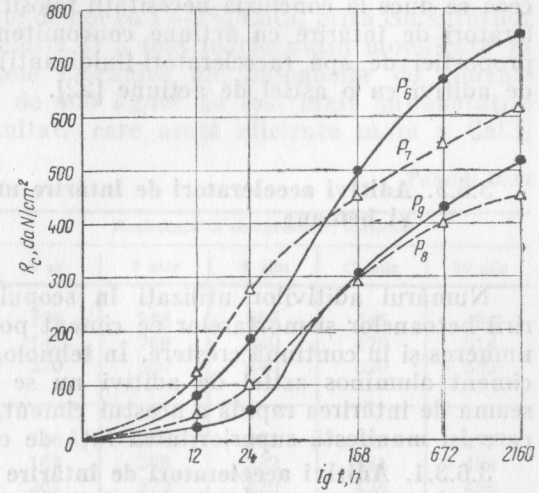


Fig. 3.11. Influenţa fineţei de măcinare şi a compoziţiei mineralogice a cimentului asupra R_c a betoanelor.

Posibilităţile de sporire a rezistenţelor iniţiale ale betoanelor de mare rezistenţă sînt şi mai încurajatoare dacă se ţine seama de rezultatele publicate pînă în prezent. Folosindu-se cimenturi portland sau aluminoase cu suprafaţa specifică

cuprinsă între 4 500 şi 8 000 cm^2/g în betoane cu dozaj ridicat (1:3) cu raport apă/ciment cuprins între 0,34 şi 0,55 s-au obţinut betoane cu rezistenţa la compresine la 24 ore cuprinsă între 330 şi 670 daN/cm^2 pentru betoanele cu ciment portland şi de 840—930 daN/cm^2 pentru betoanele cu ciment aluminos. La 28 de zile rezistenţa la compresiune a betoanelor cu ciment portland a fost cuprinsă între 520 şi 950 daN/cm^2 iar a betoanelor cu ciment aluminos a fost de 1 020—1 100 daN/cm^2 [21]. Rezistenţa betoanelor cu ciment aluminos a manifestat scăderi în timp.

Folosirea cimenturilor fine şi ultrafine este o cale sigură de sporire accentuată a rezistenţelor iniţiale şi finale ale betoanelor. În acelaşi timp se pot folosi şi aditivii. Se consideră că acţiunea aditivilor acceleratori de întărire este mai eficientă în cazul folosirii cimenturilor mai fine. Dar betoanele cu cimenturi fine şi ultrafine au proprietăţi tixotrope accentuate şi necesită pentru punere în operă fie mijloace de compactare foarte energice, fie proporţii mari de apă, ceea ce duce la concluzia necesităţii folosirii aditivilor acceleratori de întărire cu acţiune concomitentă de reducere a proporţiei de apă (acceleratori-fluidizanţi) sau un amestec de aditivi cu o astfel de acţiune [22].

3.6.3. Aditivi acceleratori de întărire utilizaţi în mortare şi betoane

Numărul aditivilor utilizaţi în scopul accelerării întăririi betoanelor şi mortarelor de ciment portland este foarte numeros şi în continuă creştere. În tehnologia betoanelor din ciment aluminos astfel de aditivi nu se utilizează, ţinînd seama de întărirea rapidă a acestui ciment, proprietate prin care îşi manifestă superioritatea faţă de cimentul portland.

3.6.3.1. **Aditivi acceleratori de întărire anorganici.** Utilizarea *clorurilor* ca acceleratori de întărire este cel mai folosit mijloc de accelerare a întăririi betonului prin aditivare. Majoritatea aditivilor acceleratori de întărire utilizaţi în prezent în betoane şi mortare sînt pe bază de cloruri şi în special pe bază de clorură de calciu. În tabelul 3.10 sînt

Tabelul 3.10

Aditiv	Compoziţia chimică, %									
	$CaCl_2$ %	$AlCl_3$ %	$FeCl_3$ %	$MgCl_2$ %	$BaCl_2$ %	pH-ul soluţiei	NaOH %	HCl %	SiO_2 %	SO_3 %
Ţelozit	98,5	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—
Ţerezit	64,7	26,6	6,9	1,7	—	—	—	—	—	—
Frigrozal	99	—	—	—	1	—	—	—	—	—
Tricozal S III	81,2	14,7	0,9	—	—	1	—	3,2	—	—
Alka	47,5	47,5	—	—	—	2,8—3,4	—	—	4,5	0,5

date unele compoziţii de acceleratori de întărire eficienţi utilizaţi în U.R.S.S. cu numirile lor tehnice brevetate [20].

Întrebuinţarea pe scară largă a *clorurii de calciu* $CaCl_2$ se datoreşte accesibilităţii, preţului de cost redus dar, mai ales, eficienţei utilizării sale în accelerarea întăririi. În încercările efectuate de noi cu 1—2% $CaCl_2$ priza cimenturilor P_4 şi P_5 (din tabelul 1.4) a fost foarte puţin modificată în timp ce rezistenţele mecanice ale betoanelor de ciment, plastice, cu dozaj de 400 kg/m^3 au fost mult îmbunătăţite (tabelul 3.11) rezultate care arată eficienţa mare a $CaCl_2$

Tabelul 3.11

Natura ciment	$CaCl_2$ %	Rezistenţa la compresiune, daN/cm^2				
		1 zi	3 zile	7 zile	28 zile	90 zile
P_4	0	106	228	306	445	496
	1	145	269	340	470	514
	2	230	350	440	520	532
P_5	0	116	256	308	436	473
	1	168	288	332	441	450
	2	261	372	420	434	456

asupra rezistenţelor mecanice iniţiale şi în special în cazul temperaturilor joase (tabelul 3.12). Folosirea $CaCl_2$ a sporit contracţia betoanelor.

Tabelul 3.12

$CaCl_2$ %	Priza h, min.		Rezistența la compresiune, daN/cm²			
	Început	Sfîrșit	1 zi		7 zile	
	5°C		5°C	20°C	5°C	20°C
0	4,45	11,00	7	80	375	495
1	3,00	8,00	40	130	420	530
2	1,50	5,0	70	160	425	540

Mecanismul de acțiune a $CaCl_2$ este complex și nelămurit încă complet. Influența ei asupra creșterii rezistențelor mecanice arată că acțiunea sa principală se manifestă asupra hidratării-hidrolizei silicaților de calciu și a consolidării structurii determinată de produsele de hidratare ale acestora. Se admite, de exemplu, că $CaCl_2$ este adsorbită la suprafața $3CaO \cdot SiO_2$ cu formarea oxiclorurii de calciu, $3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ ca un produs intermediar format printr-o reacție catalitică [23] cu micșorarea energiei de activare (v. fig. 1.1). Solubilitatea mai mare a acestui compus determină o intensificare a hidrolizei silicaților de calciu. Adsorbția $CaCl_2$ la suprafața silicaților de calciu determină o mai intensă adsorbție a apei cu influențe asupra vitezei de hidratare. Cercetări efectuate de noi arată că prezența $CaCl_2$ (ca și prezența altor cloruri) micșorează *p*H-ul soluțiilor apoase (v. fig. 7.6) intensificînd astfel hidroliza silicaților de calciu din pastele de ciment. Prin reacția $CaCl_2$ cu $Ca(OH)_2$ cu formarea unor cristalohidrați de forma; $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$ și $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, procesele de hidratare și hidroliză ale silicaților de calciu și de consolidare a neoformațiunilor de hidratare sînt intensificate. Prezența $CaCl_2$ mărește și tăria ionică a soluțiilor (§ 3.2.3) iar prin efectul ionului comun (§ 3.2.4) contribuie în mai mare măsură la intensificarea proceselor de hidratare și hidroliză a silicaților de calciu.

Clorura de calciu influențează și hidratarea aluminaților și feritaluminaților de calciu din cimentul portland și mulți cercetători subliniază că acesta ar fi principalul ei rol. Aluminații de calciu reacționează în soluție apoasă cu $CaCl_2$ cu formarea sării Friedel, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, sau a compusului $3CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$ întîrziind în acest fel hidratarea aluminaților de calciu.

Studii detaliate privind mecanismul de acțiune al $CaCl_2$, în prezența $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, asupra hidratării componenților mineralogici din cimentul portland au dus la concluzia că cu creșterea concentrației de $CaCl_2$ hidratarea $3CaO \cdot Al_2O_3$ este întîrziată iar hidratarea C_3S este accelerată [24]. Alte cercetări subliniază că la temperaturi mai ridicate (40—80°C) se formează mai întîi compușii cu $CaCl_2$ și apoi etringitul ceea ce ar fi un avantaj pentru accelerarea întăririi cu folosirea concomitentă a tratamentelor termice și legarea chimică a $CaCl_2$ [25]. Teoreanu ajunge la concluzia că prezența electroliților (inclusiv $CaCl_2$) întîrzie priza și întărirea $3CaO \cdot Al_2O_3$, a $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ și frînează, în același timp, transformarea fazelor hexagonale în faze cubice. Rezistențele mecanice ale $3CaO \cdot Al_2O_3$ scad în prezența electroliților în timp ce $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ are o comportare diferită [26, 27].

Influențele variate și multiple, care aproape în totalitate intensifică întărirea cimenturilor silicioase, fac din $CaCl_2$ cel mai eficace accelerator de întărire care se cunoaște pînă în prezent. Dealtfel la Congresul RILEM pentru folosirea aditivilor în betoane o propunere de clasificare a aditivilor definește accelerator de întărire aditivii care la 24 ore dau minimum 85% din rezistența betonului cu conținut de 2% $CaCl_2$ [28].

Întrucît ionii SO_4^{2-} și Cl^- încetinesc dizolvarea aluminei, atît ghipsul cît și $CaCl_2$ întîrzie priza cimentului aluminos (§ 3.7). $CaCl_2$ nu se utilizează nici în lianții din zgură-var nici în cimenturi metalurgice sulfatate.

Neajunsul principal al adaosului de $CaCl_2$ este intensificarea coroziunii oțelului din beton (§ 7.5); de aceea, utilizarea ei ca accelerator de întărire este recomandată în special pentru betonul nearmat. Utilizarea $CaCl_2$ în betonul armat este interzisă în unele țări (Portugalia, R.D. Germania, Belgia) sau limitată în funcție de natura lucrării. În țara noastră utilizarea $CaCl_2$ este reglementată admițîndu-se folosirea sa la lucrări pe timp friguros, la elemente cu decofrare timpurie precum și la elemente prefabricate din beton simplu și beton armat în proporții sub 2%. Se interzice folosirea $CaCl_2$ în elementele din beton precomprimat, în betonul din

construcțiile exploatate în mediu umed și la construcțiile din imediata apropiere a unor cabluri cu curenți de înaltă tensiune. Folosirea $CaCl_2$ este interzisă în compoziția amestecurilor de injectare pentru betonul precomprimat, iar conținutul în Cl^- trebuie limitat în compoziția cimentului (<0,02%), în apa de amestecare (<0,02%). Chiar în cazul folosirii în limitele admise trebuie ca betonul să fie de bună calitate, compact, iar grosimea stratului protector de beton să fie cel puțin de 2 . . . 3 cm sau pînă la 5 cm în cazul unor acțiuni agresive din exterior care coboară *p*H-ul din beton.

Normele americane ACI 318 interzic folosirea tuturor aditivilor conținînd cloruri, floruri, nitrați, pentru lucrările din beton precomprimat, cît și în compoziția tencuielilor aplicate pe betonul precomprimat.

Aditivul $CaCl_2$ (STAS 2073-64) se prepară fie sub formă de soluție cu o concentrație minimă de 34% care se adaugă la apa de amestecare, sau se adaugă în starea solidă direct în apa de amestecare, dar întotdeauna trebuie asigurată dizolvarea completă. La utilizarea $CaCl_2$ în amestec cu alți aditivi trebuie să se asigure compatibilitatea lor (să nu precipite săruri insolubile care să anuleze efectul accelerator).

Ținînd seamă de acțiunea de accelerare intensă a întăririi produsă de $CaCl_2$, dar și de efectul ei corosiv, astăzi se încearcă folosirea concomitentă a $CaCl_2$ și a inhibitorilor de coroziune față de ionul clor (§ 7.3.4).

În afară de $CaCl_2$ se utilizează ca acceleratori de întărire eficientă și alte cloruri (v. tabelul 3.10) printre care *clorura ferică* $FeCl_3$, *clorura de aluminiu* $AlCl_3$, *clorura de bariu* $BaCl_2$, al căror efect accelerator este recunoscut și care în afară de accelerarea întăririi în faza inițială (pare-se mai puțin pronunțată decît în cazul $CaCl_2$) contribuie și la sporirea impermeabilității betonului (v. cap. 5). Conținutul în Cl^- al acestor substanțe obligă utilizarea lor în condițiile expuse privind folosirea $CaCl_2$.

Azotatul de calciu, $Ca(NO_3)_2$, și *azotitul de calciu*, $Ca(NO_2)_2$, au fost mult cercetați în ultimul timp în special în U.R.S.S., iar marea majoritate a rezultatelor subliniază influența favorabilă a acestor substanțe asupra intensificării creșterii rezistențelor mecanice, obținîndu-se sporuri ale rezistenței la compresiune la 28 zile mai mari de 20% și o impermeabilitate sporită [29]. Efectul acestor săruri se datorește sporirii forței ionice, influenței ionului comun și formării combinațiilor complexe cu hidroaluminații de calciu.

Azotatul și azotitul de calciu (amestecați în proporție de 1:1) și adăugați în beton 1—5% față de ciment, au micșorat sensibil viteza de coroziune a oțelului din mortare de ciment cu un adaos de 5% $CaCl_2$ [30]. Rezultă că cercetarea acțiunii azotaților și azotiților de calciu ca acceleratori de întărire și inhibitori de coroziune prezintă interes.

Cercetări efectuate privind influența *sărurilor de fier* asupra accelerării întăririi betonului au dus la concluzia că intensitatea acțiunii acestora asupra creșterii rezistențelor mecanice la 28 zile este în ordinea [31]: $FeCl_3 > Fe(NO_3)_3 > < Fe_2(SO_4)_3$. Intensitatea acțiunii accelerătoare depinde de natura cimentului. Autorii subliniază că $Fe_2(SO_4)_3$ în proporție de 2—3% produce o ușoară întîrziere a prizei iar în proporție de 5—6% determină o priză în 1—3 min și este recomandat ca accelerator de priză și întărire (v. § 3.3.). Dintre sărurile de fier amintite, $FeCl_3$ corodează armătura, $Fe_2(SO_4)_3$ exercită un efect corosiv mai slab iar $Fe(NO_3)_3$ o pasivează.

Interesante sînt cercetările și rezultatele obținute prin folosirea ca accelerator de întărire a *clorurii stanoase* $SnCl_2$, care accelerează întărirea și are și un rol de inhibitor de coroziune [32].

Dacă efectul inhibitor de coroziune al $SnCl_2$ se datorește existenței unui ion oxidabil înseamnează că și *clorura feroasă* $FeCl_2$ și *tiosulfitul de sodiu* $Na_2S_2O_3$, acționează ca acceleratori fără a produce coroziunea oțelului din beton.

Dintre *sărurile alcaline* sînt cunoscute efectele accelerătoare de întărire exercitate de: NaCl, NaF, Na_2SiO_3. Efectul lor asupra întăririi este foarte diferit.

Clorura de sodiu NaCl, influențează în mai mică măsură priza și creșterea rezistențelor inițiale. Neajunsurile folosirii ei sînt mari ținînd seamă de efectul corosiv accentuat (§ 7.3.), de caracterul higroscopic cu menținerea umidității în beton și de aceea nu trebuie folosită decît la lucrări pe timp de iarnă pentru efectul ei crioscopic (v. cap. 6), în astfel de proporții încît să nu creeze eflorescențe.

Florura de sodiu NaF, deși clasificată uneori ca un întîrzietor de priză [6], a fost utilizată în proporție de ,1 la

3% [15] cu mare eficiență ca accelerator de priză și întărire eficace în lucrări de injectare (§ 3.5).

Silicatul de sodiu Na_2SiO_3, în proporții de 1—3% a determinat o accelerare a prizei cimenturilor cu o scădere importantă a rezistențelor mecanice ale betoanelor [8] cît și o inconstanță de volum al acestora. Silicatul de sodiu poate exercita uneori și un efect de întîrziere a prizei.

Sulfatul de sodiu Na_2SO_4 este citat ca un accelerator de întărire eficace, atît la întărirea în condiții normale, cît și prin tratament termic la temperaturi de 60—70°C pentru cimenturile cu un conținut scăzut în C_3A [33]. Acțiunea accelerator de priză și întărire a sulfatului de potasiu K_2SO_4, este cunoscută din proprietățile cimenturilor obținute după procedeul de ardere în cuptoare cu schimbătoare de căldură cu materialul în suspensie de gaz, care mărește conținutul clincherului în sulfații alcalini.

Acțiunea alcaliilor KOH, NaOH, cît și acțiunea carbonaților alcalini Na_2CO_3, K_2CO_3, a aluminatului de sodiu $Na_2O \cdot Al_2O_3$, se manifestă prin posibilitatea accelerării intense a prizei cimenturilor cu scăderi ale rezistențelor mecanice (§ 3.4) și se utilizează uneori în amestec cu alte substanțe ca acceleratori de priză și întărire (§ 3.5). Literatura de specialitate citează multe cazuri cînd astfel de substanțe intră în anumite proporții în compoziția produselor comerciale ca acceleratori de întărire. Acceleratori de întărire în lipsa ionului clor s-ar putea obține din amestecuri bine dozate de substanțe compatibile cu efect de accelerare a întăririi și de întîrziere a prizei.

3.6.3.2. **Acceleratori de întărire organici.** Substanțele organice utilizate pînă în prezent ca acceleratori de întărire sînt mai puține iar efectul lor mai puțin cunoscut.

Acidul oxalic $H_2C_2O_4$, adăugat în proporție de aproximativ 2% este un bun accelerator de întărire al betonului. Acțiunea sa acceleratoare se bazează pe reacția cu $Ca(OH)_2$ cu formare de oxalat de calciu, insolubil, care precipită și accelerează hidratarea în continuare a silicaților de calciu.

Etilenglicolul $C_2H_4(OH)_2$, *dietilenglicolul* se utilizează în procesele de măcinare ale cimentului în țări ca U.R.S.S., Franța, Belgia, Italia, Suedia. În R. F. Germania se folosesc produse pe bază de etilenglicol și propilenglicol pentru

fabricarea cimenturilor fin măcinate utilizate pentru betoane cu mare rezistență inițială [2]. Produsele din această categorie adăugate în proporții mici modifică tensiunea superficială a apei cu posibilitatea reducerii raportului apă/ciment și cu consecințe favorabile asupra rezistențelor mecanice ale betonului. Astfel de substanțe modifică și procesul de hidratare-hidroliză al cimentului

Trietanolamina $N(CH_2—CH_2OH)_3$, se utilizează și la măcinarea cimentului dar și ca aditiv în betoane. Cercetările efectuate pînă în prezent au dat rezultate contradictorii. După unele cercetări trietanolamina în cantități mici întîrzie priza cimenturilor iar în cantități mai mari de 0,1% grăbește hidratarea aluminaților de calciu și întîrzie hidratarea silicaților de calciu [34]. În prezența ghipsului accelerează reacția dintre $3CaO \cdot Al_2O_3$ și $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Trietanolamina a fost foarte eficientă în accelerarea întăririi cimenturilor cu un conținut mai mare în $3CaO \cdot Al_2O_3$ și un conținut în $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ mai mare de 6% [35].

Rășinile melaminice anionice solubile în apă s-au dovedit eficiente în sporirea rezistențelor mecanice ale betoanelor de ciment [36] iar rezultatele altor cercetări sînt mai puțin încurajatoare [13].

Efectul de fluidizare și dispersare a cimentului, cu reducerea raportului apă/ciment și o anumită acțiune de accelerare a reacțiilor de hidratare și hidroliză sînt adevărați factori de accelerare ai întăririi betonului. Dezvoltarea industriei chimice va determina studiul și utilizarea unor substanțe cu acțiune multivalentă fără efect corosiv asupra oțelului.

3.6.3.3. **Germeni de cristalizare.** Folosirea germenilor de cristalizare pentru accelerarea întăririi se bazează pe introducerea în amestecurile pe bază de ciment a unor germeni de cristalizare preparați prin hidratarea prealabilă a cimenturilor, cu o anumită compoziție, în condiții determinate de temperatură, presiune, umiditate [38]. Accelerarea întăririi s-ar baza pe suprasaturarea creeată prin introducerea germenilor de cristalizare și pe cristalizarea dirijată a noilor produse formate, evitîndu-se caracterul întîmplător al cristalizării neoformațiunilor de hidratare. Rezultatele practice obținute sînt foarte contradictorii datorită probabil condi-

dițiilor diferite de preparare a germenilor de cristalizare și de utilizare a lor, cît și faptului că bazele teoretice ale folosirii lor sînt aplicabile în special sistemelor cu un înalt grad de cristalinitate.

3.7. ÎNTÎRZIETORI DE PRIZĂ

3.7.1. **Definiție. Utilizări**

Aditivii întîrzietori de priză sînt produse care micșorează viteza reacțiilor de hidratare și hidroliză a cimenturilor în limite dorite, fără a influența negativ dezvoltarea ulterioară a structurii de rezistență. Un întîrzietor de priză bun micșorează creșterea rezistențelor mecanice în primele ore, dar după 2—3 zile rezistențele mecanice nu sînt inferioare, iar la 28 zile sînt chiar superioare betonului fără aditiv (la consistențe egale). Aditivii din această grupă pot să aibă și un efect fluidizant de reducere a necesarului de apă *fluidizanți-întîrzietori*" cînd creșterea rezistențelor mecanice ale betoanelor la 28 zile poate depăși valori de 15—25%.

Utilizările întîrzietorilor de priză sînt numeroase: betonarea fără rosturi de lucru, betonarea pe timp călduros, transportul betonului la distanță, confecționarea prefabricatelor din beton aparent prin spălarea agregatelor din stratul de suprafață, betonul pompat, lucrări de injectare, cimentarea sondelor etc.

3.7.2. **Mecanismul de acțiune. Aditivi întîrzietori**

Ghipsul ca întîrzietor de priză ocupă un loc aparte întrucît el intră obligator în compoziția cimentului portland, de obicei, sub formă de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ dar uneori sub forma de $CaSO_4 \cdot H_2O$ (care poate determina o priză falsă) sau sub forma de anhidrit $CaSO_4$, solubil. Conținutul optim în ghips depinde de conținutul cimentului în C_3A, în alcalii, de finețea de măcinare, de temperatura de întărire.

Fig. 3.12. Precipitarea din soluție a hidroaluminaților de calciu la amestecarea clincherului de ciment portland cu apa după 5 min, 10 000×.

În lipsa ghipsului, la amestecare cu apa, aluminații de calciu trec în soluție și precipită (fig. 3.12) determinînd o priză rapidă. În prezența ghipsului acesta trece în soluție, reacționează cu $3CaO \cdot Al_2O_3$ cu formare de etringit.

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

Etringitul formează la suprafața granulelor de $3CaO \cdot Al_2O_3$ un înveliș (fig. 3.13 *a* și *b*) care micșorează viteza de difuziune a ionilor spre soluție și a soluției spre granulă. Ghipsul creează o suprasaturare de Ca^{2+} la hidratarea cimentului întîrziind formarea inițială a $Ca(OH)_2$ (v. fig. 1.20).

Ghipsul este un întîrzietor de priză pentru cimentul aluminos cu o influență negativă pronunțată asupra rezistențelor mecanice, care scad proporțional cu procentul de ghips adăugat.

Pentru cimenturile cu un conținut ridicat de zgură ghipsul este un accelerator prin activare sulfatică a zgurii.

Procesele de priză sînt determinate în primul rînd de compoziția chimică, mineralogică și de finețea cimentului. Cimenturile cu un conținut în C_3S de 45—50%, β—C_2S 25—30% și raportul Al_2O_3/Fe_2O_3 mai mic de 0,64 cu o finețe de măcinare cuprinsă între 1 100 și 1 900 cm^2/g au avut o priză foarte lentă chiar la temperaturi pînă la 90°C [13]. Cimenturile de sondă de mare adîncime fabricate la noi în țară au o priză foarte lentă în condițiile de temperaturi și

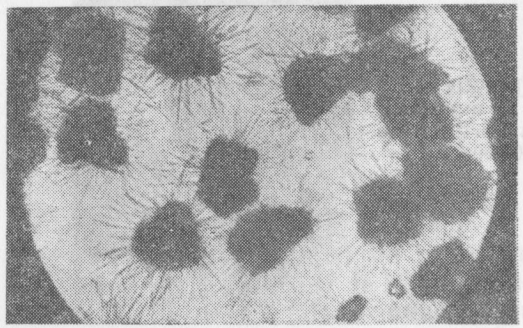


Fig. 3.13. Formarea compusului $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ în prezența ghipsului după 30 min, 320× (*a*).

Fig. 3.13. Formarea compusului $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CSO_4 \cdot 32H_2O$ în prezența ghipsului, după 30 min, 100 000× (*b*).

presiuni ridicate. Priza lentă a unor astfel de clinchere determină și o întărire lentă cu rezistențe mecanice scăzute la 28 zile prin întărire în condiții normale.

Aditivii întîrzietori de priză introduși în mortarele și betoanele de ciment acționează în moduri diferite:

— reduc viteza de hidratare și hidroliză a constituenților din cimentul anhidru.

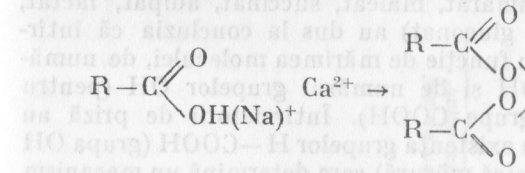
— reacționează chimic cu produsele de hidratare și hidroliză ale cimentului și formează produși insolubili sub formă de straturi subțiri (filme) la suprafața granulelor anhidre;

— se adsorb pe suprafața granulelor anhidre sub formă de filme monomoleculare și întîrzie hidratarea acestora sau se adsorb pe suprafața produselor de hidratare împiedicînd consolidarea acestora prin mărirea stabilității particulelor disperse. După mecanismul de acțiune se deosebesc trei subgrupe de aditivi întîrzietori.

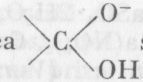
3.7.2.1. **Aditivi care reduc viteza de hidratare și hidroliză a constituenților din ciment.** Aceste substanțe își bazează acțiunea pe reducerea solubilității SiO_2 din silicații de calciu

și a Al_2O_3 din aluminații de calciu din ciment și pe micșorarea vitezei de dizolvare a CaO și de cristalizare a $Ca(OH)_2$ după legile produsului de solubilitate (§ 3.2.4). Exemplu $Ca(OH)_2$ în cimentul portland este un întîrzietor de priză (în lipsa alcaliilor). Rezultă că în această categorie intră toate substanțele care au ca efect: neutralizarea acțiunii alcaliilor, micșorarea suprasaturării în ghips a soluțiilor, formarea de complecși solubili care întîrzie dizolvarea și cristalizarea $Ca(OH)_2$, frînarea coagulării hidrosilicaților de calciu, sau catalizează formarea unor săruri complexe de tip etringit.

3.7.2.2. **Aditivi care prin reacții chimice formează săruri insolubile sub formă de straturi protectoare la suprafața granulelor anhidre.** Substanțe ca: acidul tetraboric, tetraboranii alcalini, acizii fosforici, fosfații alcalini, cea mai mare parte a acizilor carboxilici și sărurile lor alcaline cît și substanțele organice asimilabile acizilor organici întîrzie priza ca urmare a produselor formate în urma reacțiilor chimice pe care le determină. De exemplu mecanismul de acțiune al acizilor carboxilici se bazează pe reacția:



Sărurile de calciu insolubile precipită la suprafața granulelor de ciment și formează straturi care prin „ecranare" împiedică difuzia. Astfel de substanțe au fost numite de Joisel *„colmatori"* [6]. Cum reacția se produce la suprafața de contact a fazelor solid-lichid multe din astfel de reacții aparțin *chemosorbției* iar stratul format este cvasimolecular, discontinuu și deci nu este complet impermeabil față de apă și față de ionii hidratați încît hidratarea este doar întîrziată.

Glucoza $C_6H_{12}O_6$, ca și alte zaharuri care au în molecula lor gruparea  sau grupările zaharozei $O{=}C{-}CHOH{-}$, asemănătoare grupării $-COOH$ acționează în același mod.

Substanțe ca: borax $Na_2B_4O_7$, fosfații de sodiu (Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, $NaPO_3$), gluconatul de sodiu $CH_2OH-(CHOH)_4-$ $-COONa$, sînt utilizate practic cu eficiență. Produsul românesc „retargol" utilizat cu succes pînă în prezent își datorește acțiunea întîrzietoare gluconatului de sodiu din compoziție.

Zahărul, are o acțiune mai complexă ținînd seama de creșterea solubilității $Ca(OH)_2$ și a formării zaharaților de calciu (tabelul 3.7).

3.7.2.3. **Aditivi întîrzietori de priză ca rezultat al adsorbției.** Multe substanțe organice întîrzie priza cimenturilor ca rezultat al *adsorbției* lor pe suprafața granulelor anhidre, micșorînd astfel viteza de difuziune a apei și a ionilor hidratați. Substanțele sînt reținute pe adsorbanți prin forțe van der Waals și legături de hidrogen. Astfel acționează compușii macromoleculari (v. capitolul 7) care îndeplinesc și rolul de *protectori coloizi*, sau sărurile de calciu ale acizilor organici ca lignosulfonatul de calciu (v. capitolul 4) utilizat și ca întîrzietor de priză.

Cercetări efectuate de Danielsson [39] utilizînd 13 săruri de calciu solubile în apă (butirat, *n*-valerianat, izovalerianat, caproat, benzoat, fumarat, maleat, succinat, adipat, lactat, salicilat, galactinat, gluconat) au dus la concluzia că întîrzierea prizei a fost în funcție de mărimea moleculei, de numărul grupelor —COOH și de numărul grupelor OH (pentru același număr de grupe COOH). Întîrzietorii de priză au acționat eficient prin existența grupelor H —COOH (grupa OH ionizabilă în foarte mică măsură) care determină un mecanism de absorbție prin forțe van der Waals și prin legături de hidrogen [40]. Efectul de întîrziere a prizei numai în faza inițială se datorește adsorbției acestor substanțe și la suprafața produselor de hidratare stabilindu-se un echilibru dinamic care permite accesul apei la granulele anhidre.

Acțiunea aditivilor care modifică priza este complexă. Forsen a încercat încă în anul 1938 să facă o clasificare a substanțelor întîrzietoare de priză a cimentului portland în 4 grupe așa cum rezultă din fig. 3.14 [41].

Substanțele din *grupa I* ar fi: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(ClO_3)_2$, CaI_2; *grupa a II-a*: $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Ca(NO_2)_2$, $CaBr_2$; *grupa a III-a*: Na_2CO_3, Na_2SiO_3; *grupa a IV-a*: Na_3PO_4, $Na_2B_4O_7$, Na_3AsO_4, $Ca(CH_3COO)_2$.

Explicațiile date asupra acțiunii acestor substanțe se bazează pe solubilizarea cimentului și pe formarea unor învelișuri protectoare la suprafața granulelor de ciment în funcție de natura și proporția de aditiv.

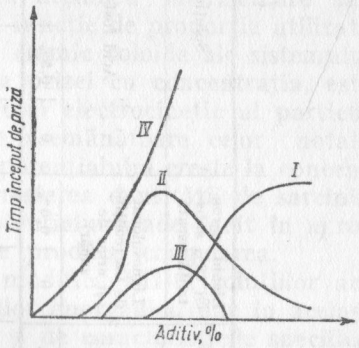


Fig. 3.14. Clasificarea diferiților întîrzietori de priză după Forsen.

Alte cercetări efectuate asupra coeziunii betonului măsurată în rigidimetru cu torsiune duce la clasificarea întîrzietorilor de priză în 3 grupe ca în fig. 3.15 [42]. Și în acest caz acțiunea întîrzietoare depinde de procentul de aditiv

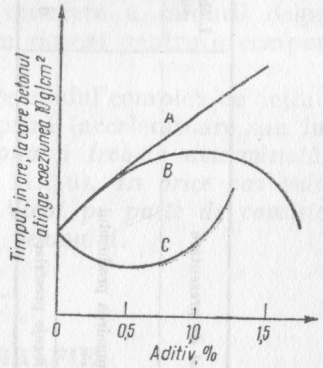


Fig. 3.15. Clasificarea întîrzietorilor (după Caron).

pentru substanțele din grupa *B* (efect întîrzietor-accelerator) și *C* (efect accelerator-întîrzietor) și numai substanțele din grupa *A* exercită un efect de întîrziere care crește cu concentrația substanței.

Întîrzierea prizei la adaosul unor procente mici de substanțe recunoscute ca acceleratoare (grupele *I—II—III* din

Tabelul 3.13

Mod de prezentare		Lichid incolor cu 12% substanță uscată			Lichid maron cu 48% substanță uscată		Soluție			
Denumirea produsului		Gluconat			Lignosulonat de Ca (conține și urme de zahăr)		Acid fosforic			
Dozaje prescrise		0	0,1%	1%	0	0,6%	0	0,5%	1%	2%
Priza h, min	Început	3,10	2,35	6,30	3,45	11	3,10	4,45	6	8
	Sfîrșit	8,00	6,15	10,00	5,45	22	7	12	14	20
Rezistența la compresiune, daN/cm²	7 zile	370	393	383	370	318	385	490	460	450
	28 zile	463	473	455	463	400	462	620	660	615
	90 zile	545	508	523	545	423	550	725	755	710
Contracție, μm/m	7 zile	410	410	470	410	500	—	—	—	—
	28 zile	810	840	880	810	910	—	—	—	—

fig. 3.14) s-ar putea explica și prin efectul de ecranare al produșilor rezultați (grupele *I*, gr. *II*) care însă influențează favorabil rezistențele mecanice cînd astfel de produse se formează în proporții mari în interstițiile structurilor de coagulare. Considerăm însă că acțiunea întîrzietoare sau acceleratoare a substanțelor în funcție de proporția utilizată trebuie legată de proprietățile chimic coloide ale sistemului studiat. Variația neuniformă a prizei cu concentrația, este o caracteristică și a potențialului electrocinetic al particulelor care variază după curbe asemănătoare celor notate *B* și *C* din fig. 3.15. Valoarea potențialului crește la concentrații mici de electrolit prin creșterea densității de sarcină, iar la un spor de electrolit potențialul scade încît în apropierea punctului izoelectric se produce coagularea.

Substanțele organice care modifică *p*H-ul soluțiilor acționează asemănător electroliților anorganici, dar în același timp trebuie să se țină seama și de caracteristicile specifice ale produselor rezultate și de proprietăților lor.

În tabelul 3.13 se dau, ca exemplu, rezultate obținute pe mortare de ciment portland cu diverși aditivi întîrzietori de priză [2].

Aditivii întîrzietori de priză modifică viteza de degajare a căldurii. Mijlocul eficient de reducere a căldurii degajate este însă reducerea dozajului în ciment pentru o compoziție aleasă a acestuia.

În concluzie, ținînd seama de modul complex de acțiune a substanțelor modificatoare de priză (acceleratoare sau întîrzietoare) rezultă că *priza betonului trebuie determinată cu metode proprii betonului* (v. § 11.3.6). *În orice caz valorile prizei determinate cu aparatul Vicat pe paste de consistență normală nu trebuie transmise betonului.*

BIBLIOGRAFIE

1. Teoreanu, I. *Bazele tehnologiei lianților*. Editura Tehnică, București, 1975.
2. Venuat, M. *Adjuvants et traitements des mortiers et bétons*, CERILH, Paris, 1971.

3. Chifu, E. *Chimie coloidală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1969.
4. Butt Iu. M., Rașkovici, L. N. *Întărirea lianților la temperaturi ridicate.* (trad. din l. rusă). Editura tehnică, București, 1969.
5. Moldovan, V. Silikattechnik, 8/9, 24, (1973), 282.
6. Joisel, A. RILEM, Bruxelles II, (1967), 38—57.
7. Ratinov, V. B. *Klasificația dobavok po mehanismu ih deistvia na țement*, VI Mejdunarodnii Congres po himia țementa, Moskva (1974).
8. Mihail, N. *Întărirea accelerată a betoanelor.* Editura tehnică, București, 1972.
9. Aianov, U. VI Mejdunarodnii Congres po himia țementa. Moskva (1974), 26.
10. Venuat, M. Materiaux de Construction 355, (1961), 313.
11. Siverțev, G. N. RILEM, Moskva, (1964).
12. Pilipenko, V. V. Stroitelstvo i arhitektura, 1, (1973), 73.
13. Vavrin, F. The VI-th Congr. of Cements, Moskow, Princ. paper, (1974).
14. Teoreanu, I., Moldovan, V., Georgescu, M., Munteanu, M., Puri, A. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici*, Editura didactică și pedagogică, București, (1972).
15. Satalkin, A. V., Solnțev, V. A. RILEM, Bruxelles, III, (1967), 107—113.
16. Rosenberg, T. I., Ratinov, V. B. RILEM, Bruxelles, III—IV, (1967), 171.
17. Alimov, S. S. RILEM, Bruxelles, III, (1967), 85—92.
18. Mamilan, M. Materiaux et Constructions, 50, (1976), 135.
19. Mcedlov-Petrosian. *Himia neorganiceskih stroitelnih materialov.* Stroidat, Moskva, (1971).
20. Mironov *Uscorenie tverdenia betona*, I.S.L. Moskva (1964).
21. Swamy, R. N., Ibrahim, A. B., Anand, K. L. Materiaux et Constructions, 48, (1975), 413.
22. Teoreanu, I., Moldovan, V. *Utilizarea rațională a cimenturilor în betonul pentru prefabricate.* A 2-a Conferință Națională CONSILOX, București, (1976).
23. Ramachandran, V. S. Materiaux et Constructions, 19 (1971), 3—12.
24. Tenoutasse, N. Revue des Materiaux de Construction 655, (1970), 98—102.
25. Richartz, W. Z.K.G., 10, (1974), 447.
26. Munteanu, M. Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, (1973).
27. Teoreanu, I., Munteanu, M. Revue des Materiaux de Construction, 697, (1975), 317—321.
28. Bruthans, Z. RILEM, Bruxelles, V, (1967), 133—145.
29. Bovin, G. P. Beton i Jelezobeton, 5, (1972), 28.
30. Ratinov, B. G. Beton i Jelezobeton, 7, (1972), 20.
31. Rosenberg, T. I. ș.a. RILEM, Bruxelles, III—IV, (1967), 171.
32. Arber, M. G., Vivian, H. E. Australian J, Appl. Sc., 12 (1961), 339.
33. Venuat, M. The VI-th Congr. of Ch. of Cements, Moskva, (1974) (princ. paper).

34. Ramachandran, V. S. Cement and Concrete Research, 1, (1973), 41—54.
35. Tenautasse, N. Cement, Wapno, Gips, 4, (1974), 96—101.
36. Cooke, A. M. Cement and Concrete Association of Australie, Aug. (1973), 7—30.
37. Dalcq, P. RILEM, Bruxelles, IV, (1967), 301—318.
38. Duriez, M. M. *Nouveau traité de materiaux de construction*, Dunod-Paris, I, (1961).
39. Danielsson, U. RILEM, Bruxelles, III, (1967), 59—68.
40. Hansen, W. C. The 3-th Int. Symp. on the Chemisty of Cement. London, 598—627 (1952).
41. Forsen, L. Int. Symp. on the Chemisty of Cements, Stockholm II, (1938).
42. Caron, C. Annales de l'I.T.B.T.P., Mars-Avril, (1964).

4. ADITIVI TENSIOACTIVI

4.1. DEFINIȚIE. CLASIFICARE.

Aditivii tensioactivi sînt substanțe care se adsorb pozitiv la limita de separare a fazelor și micșorează tensiunea superficială. Astfel de substanțe se mai numesc și *agenți activi de suprafață*. Substanțele tensioactive introduse în compoziția mortarelor și betoanelor de ciment produc modificări esențiale ale proprietăților iar după mecanismul lor de acțiune se deosebesc:

— aditivi fluidizanți;
— aditivi antrenatori de aer;
— aditivi micști.

Unii aditivi pot să aparțină în totalitate uneia din categoriile de mai sus, dar unele substanțe și mai ales produsele folosite industrial exercită efecte combinate, iar acțiunea lor principală depinde și de procentul utilizat (la procente mici un aditiv poate fi fluidizant iar la procente mai mari poate antrena cantități mai mari de aer și invers).

În acest capitol vor fi descrișii aditivii a căror utilizare se bazează pe modificarea tensiunii superficiale chiar dacă astfel de aditivi vor fi întîlniți prin aplicațiilor lor și în alte capitole.

4.2. BAZELE FIZICO-CHIMICE ALE ACȚIUNII ADITIVILOR TENSIOACTIVI

4.2.1. Tensiune superficială. Tensioactivitate

Orice suprafață limită de separație dintre două faze prezintă forțe necompensate și de aceea stratul superficial este mai bogat în energie. Această energie raportată la unitatea de suprafață se numește *energie superficială specifică*. Energia superficială provoacă o tensiune în stratul superficial, tensiune care raportată la unitatea de lungime se numește *tensiune superficială* γ și se exprimă în N/m sau dyne/cm. Definind tensiunea superficială ca excesul de energie liberă ΔG pe unitatea de suprafață S, se obține:

$$\Delta G = \gamma S \tag{4.1}$$

și diferențiind această expresie se obține:

$$\mathrm{d}(\Delta G) = \gamma \mathrm{d}S + S\mathrm{d}\gamma \tag{4.2}$$

Condiția desfășurării proceselor spontane este scăderea energiei libere: $\mathrm{d}(\Delta G) < 0$.

Dacă suprafața de separație rămîne constantă trebuie ca $S\mathrm{d}\gamma \leqslant 0$ și cum S este pozitiv însemnează că $\mathrm{d}\gamma < 0$. Tendința de micșorare a tensiunii superficiale determină apariția fenomenelor de suprafață încît suprafața de separație a fazelor este sediul transformărilor care se produc în sisteme eterogene și ca un prim fenomen este *adsorbția*.

La dizolvarea unei substanțe într-un solvent rezultă o soluție a cărei tensiune superficială este diferită de a solventului pur.

Cînd pe măsura creșterii concentrației substanței dizolvate tensiunea superficială crește ușor $\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} \geqslant 0$, substanța pătrunde în masa solventului și astfel de substanțe se numesc *tensioinactive*.

Cînd pe măsura creşterii concentraţiei substanţei dizolvate tensiunea superficială se micşorează $\frac{d\gamma}{dc} < 0$ substanţa se adsoarbe la suprafaţa de separaţie şi astfel de substanţe se numesc *tensioactive*. Mărimea $\frac{d\gamma}{dc}$ se numeşte *tensioactivitate*.

Cantitatea de substanţă Q, adsorbită în stratul superficial la temperatura constantă, pentru soluţii diluate este dată de izoterma de adsorbţie a lui Gibbs:

$$Q = -\frac{c}{RT}\frac{d\gamma}{dc} \qquad (4.3)$$

în care:

c este concentraţia substanţei dizolvate, în molecule gram;
R — constanta generală a gazelor = 8,313 Jouli;
T — temperatura absolută.

4.2.2. Substanţe (agenţi) tensioactive (i). Modul de acţiune

Faţă de apă care are o tensiune superficială mare ($\approx 73 \cdot 10^{-3}$ N/m la 20°C) foarte multe substanţe au proprietăţi tensioactive. O clasificare după constituţia lor chimică cu unele exemplificări, este dată în tabelul 4.1.

Rezultă că substanţele tensioactive conţin în molecula lor o grupare de atomi legaţi prin covalenţă formînd lanţul hidrocarbonat notat cu o linie şi una sau mai multe grupări polare notate cu un cerc ○ (—COOH, $-SO_3H$, —OH, —SH, $-NH_2$ etc.) reprezentînd în continuare astfel de substanţe prin simbolul —○. Ele pot fi *disociabile electrolitic*: cationice, anionice, amfolitice, dar pot fi *polare neionice* avînd grupări polare în interiorul moleculei.

Variaţia tensiunii superficiale în funcţie şi de natura substanţei este dată de relaţia stabilită de Şişkovski:

$$\gamma_0 - \gamma = B \ln (Ac + 1) \qquad (4.4)$$

în care:

γ_0 este tensiunea superficială a solventului pur;

Tabelul 4.1

		DENUMIREA	Formula
SUBSTANŢE (AGENŢI) TENSIOACTIVE (i) — TENSIDE	ANIONICE	— Săruri ale acizilor graşi cu Na, K (săpunuri)	R—COONa
		— Săruri ale acizilor graşi cu amine (etanolamină, morfolină etc.)	R—COO—NH—R′
		— Alchil sulfonaţi	R—O—SO_3Me
		— Esteri sulfurici ai uleiurilor vegetale	R—CH(O—SO_3Me)—R′—COOR″
		— Sulfaţi ai alcoolilor alifatici superiori	R—CH_2—CH_2—O—SO_3Me sau R—CH(SO_3Me)—CH_2—CH_2OH
		— Hidrocarburi alifatice sulfoclorurate şi hidrolizate alcalin	R—CH_2—CH(SO_3Na)—CH_2—R
		— Amide ale acizilor graşi sulfonaţi	R(—COA_m, —OSO_3Me)
		— Produşi de condensare ai acizilor graşi cu aminoacizii	R—CO—N(R′)—CH_2—COOH
		— Sulfaţi ai acizilor graşi esterificaţi cu alcooli inferiori	R—CH(OSO_3Me)—CH_2—CH_2—COOR′
	CATIONICE	— Săruri cuaternare de amoniu	$[R_1R_2N(R_3)(R_4)]^+A^-$
		— Clorura de tri-metil cetil-amoniu	$[(CH_3)_3N(C_{16}H_{33})]^+Cl^-$
		— Amine	$R-NH_2$; R_2NH; R_3N
		— Săruri de sulfoniu, săruri de fosfoniu	

Tabelul 4.1 (continuare)

		DENUMIREA	Formula
SUBSTANȚE (AGENȚI) TENSIOACTIVE (i) — TENSIDE	AMFOLITICE	Substanțe care conțin în molecula lor o grupare acidă și una bazică, exemplu unii aminoacizi	$R\langle^{COOH}_{NH_2}$
	NEIONICE	— Esteri ai acizilor superiori cu polialcooli	$[-OC-R-COOR'-O-]$
		— Substanțe provenite din condensarea acizilor superiori cu oxid de etilenă	$R-COOCH_2-(CH_2-OCH_2)_n-CH_2OH$
		— Substanțe provenite prin condensarea alcoolilor superiori cu oxid de etilenă	$ROCH_2-(CH_2OCH_2)_n-CH_2OH$

1) R, R′, R″ — radicali alifatici sau aromatici; Me-metal alcalin (Na, K, NH_4) sau H
A_m — rest aminic; A^- — anion

γ — tensiunea superficială a soluției;
B — constantă, aceeași pentru toți termenii unei serii omoloage;
A — constantă, a cărei valoare crește (se triplează) cu trecerea la un termen imediat superior:
c — concentrația substanței în soluție;

Pentru termenii unei serii omoloage, tensioactivitatea crește cu cît este mai lung lanțul de hidrocarbură, iar tensioactivitatea este relativ mare la concentrații mici (fig. 4.1).

În procesele de adsorbție, partea nepolară cît și cea cu caracter polar se orientează către faza cu caracter asemănător. Astfel, grupările polare se adsorb pe medii polare (ex. apa) iar radicalii nepolari se îndreaptă (și se scufundă) în fața cu caracter nepolar (ex. aer). La concentrații mici ale sub-

stanței tensioactive stratul adsorbit se prezintă ca în fig. 4.2, *a* sau *b* iar la saturație ca în fig. 4.2, *c*.

Analizînd mai în detaliu factorii care influențează tensiunea superficială trebuie subliniat că ecuațiile (4.3) și

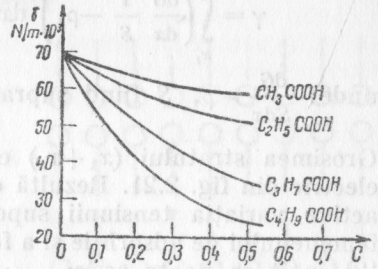


Fig. 4.1. Izotermele tensiunii superficiale pentru unii termeni ai seriei acizilor alifatici.

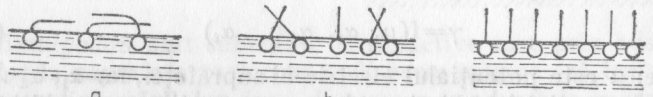


Fig. 4.2. Formarea straturilor de adsorbție funcție de concentrația substanței tensioactive.

(4.4) sînt valabile numai pentru cazurile în care potențialul electric al suprafeței este constant. Dar tensiunea superficială variază cu încărcarea, respectiv cu potențialul electric al

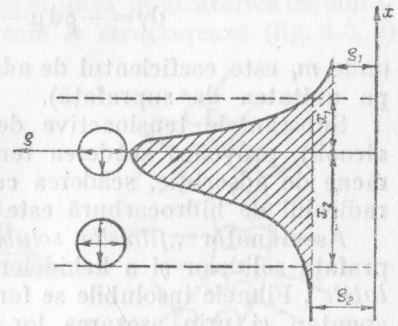


Fig. 4.3. Variația densității de sarcină în stratul superficial.

suprafețelor, iar densitatea de sarcină la limita de separare a fazelor variază ca în fig. 4.3 [1].

Rezultă că trecerea de la faza *1* cu nivelul energetic ρ_1 la faza *2* cu nivelul energetic ρ_2 se poate face numai prin

învingerea barierei energetice caracteristică suprafeţei de separaţie (haşurată) dată de tensiunea superficială γ a cărei expresie este:

$$\gamma = \int_{x_1}^{0} \left(\frac{dG}{dx} \frac{1}{S} - \rho_1 \right) dx + \int_{x_2}^{0} \left(\frac{dG}{dx} \frac{1}{S} - \rho_2 \right) dx \qquad (4.5)$$

unde: $\frac{dG}{Sdx} = \rho$, S fiind suprafaţa de separaţie a fazelor.

Grosimea stratului $(x_1 + x_2)$ este grosimea stratului dublu electric din fig. 2.21. Rezultă că în cazul substanţelor tensioactive variaţia tensiunii superficiale este un rezultat al fenomenului de adsorbţie şi a formării stratului dublu electric [2] încît se poate scrie:

$$\gamma = f(\mu, \alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_i) \qquad (4.6)$$

unde: μ este potenţialul electric al suprafeţei, iar $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_i$ sînt potenţialele chimice ale componenţilor adsorbiţi. Întrucît în cazul soluţiilor diluate avem:

$$d\alpha_i = RT d \ln c_i = RT \frac{dc_i}{c_i}$$

variaţia tensiunii superficiale este dată de relaţia:

$$d\gamma = -\rho d\mu - RT \Sigma m_i \frac{dc_i}{c_i} \qquad (4.7)$$

unde m_i este coeficientul de adsorbţie (excesul de substanţă pe unitatea de suprafaţă).

Substanţele tensioactive de neelectroliţi (acizi alifatici, alcooli), provoacă scăderea tensiunii superficiale prin fenomene de adsorbţie, scăderea cu atît mai pronunţată cu cît radicalul de hidrocarbură este mai lung (fig. 4.1).

Asemănător *„filmelor solubile"* descrise mai sus, la suprafaţa solidelor şi a lichidelor se pot forma şi *„filme insolubile"*. Filmele insolubile se formează prin adsorbţie, dar nu spontan ci prin aşezarea lor în straturi monomoleculare. Prin suprapuneri repetate se pot forma filme polimoleculare (fig. 4.4) ca urmare a orientării moleculelor unele faţă de altele prin forţe de dispersie. Formarea filmelor insolubile cere ca între tensiunile superficiale la limita de separaţie a fazelor: solid-aer γ_{sg}, solid-lichid γ_{sl}, lichid-aer γ_{lg}, să existe relaţia:

$$\gamma_{sg} > \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \qquad (4.8)$$

Obţinerea emulsiilor şi a spumelor se bazează tot pe folosirea substanţelor tensioactive.

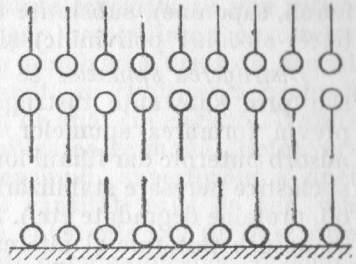


Fig. 4.4. Formarea filmelor polimoleculare prin adsorbţie.

Emulgatorii sînt substanţe tensioactive care prin adsorbţia lor la suprafaţa particulelor disperse micşorează travaliul necesar dispersării, iar după dispersare se adsorb la suprafaţa particulelor şi conferă stabilitate sistemului dispers.

Spumele sînt sisteme disperse gaz-lichid, respectiv lichid dispersat laminar într-un gaz. Spumele nu pot fi obţinute niciodată din lichide pure, iar substanţele din soluţie intră în alcătuirea lor — cazul substanţelor tensioactive denumite spumanţi. *Spumanţii* micşorînd tensiunea superficială a solventului uşurează formarea spumei şi intră în alcătuirea membranelor acesteia (fig. 4.5, *a*) pe care le structurează (fig. 4.5, *b*)

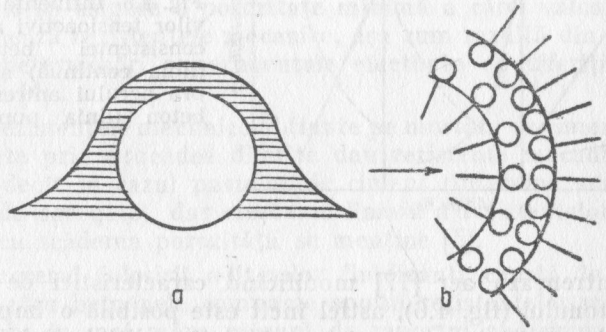


Fig. 4.5. Formarea spumelor (*a*) şi structura membranei (*b*).

dîndu-le proprietăţi de viscozitate şi elasticitate superficială. Stratul de adsorbţie al peliculelor de spumă este de obicei bimolecular, liobipolar. Substanţe spumante care acţionează după un astfel de mecanism sînt: săpunurile simple (oleatul palmitatul, stearatul de sodiu), agenţii activi de suprafaţă (tabelul 4.1), substanţe cu moleculă mică (alcooli, amine, acizi, fenoli, saponine), substanţe macromoleculare (substanţe proteice, alcoolul polivinilic) şi pulberi solide.

Distrugerea spumelor se face prin adaos de antispumanţi sau prin substanţe distrugătoare de spumă. *Antispumanţii* previn formarea spumelor întrucît sînt substanţe care se adsorb puternic dar filmul lor nu posedă proprietăţile electrice şi elastice necesare stabilizării (nonilfenol, amestecuri de alcooli, proteine degradate etc.). *Substanţele distrugătoare de spumă* se adsorb puternic şi alterează proprietăţile elastice ale filmului protector (alcooli, acizi organici cu 5—10 atomi de carbon, alchil-polisiloxani, siliconi etc.).

Ţinînd seamă de structura variată a substanţelor tensioactive disociabile electrolitic, anionice şi cationice, şi nedisociabile electrolitic, cît şi de posibilitatea de a conţine în molecula lor una sau mai multe grupări polare rezultă că în urma adsorbţiei lor, ele pot mări hidrofilia suprafeţelor solide

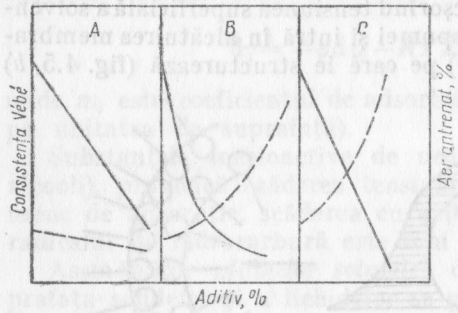


Fig. 4.6. Influenţa aditivilor tensioactivi asupra consistenţei betonului (linia continuă) şi asupra aerului antrenat în beton (linia punctată).

sau antrenează aer [17] modificînd caracteristici de bază ale betonului (fig. 4.6), astfel încît este posibilă o împărţire a acestor aditivi, aşa cum s-a arătat, în aditivi: fluidizanţi, antrenatori de aer, cu acţiune mixtă.

4.3. ADITIVI TENSIOACTIVI FLUIDIZANŢI

4.3.1. Definiţie. Utilizări

Aditivii fluidizanţi sînt substanţe tensioactive care introduşi în proporţii mici îmbunătăţesc lucrabilitatea mortarelor şi betoanelor de ciment iar prin fluidizarea acestora permit şi o reducere a raportului apă/ciment. În clasificarea propusă de RILEM se numesc „reducători de apă" (în engleză „Water-reducing admixture"), iar în clasificarea germană „Betonverflüssiger". Datorită reducerii tensiunii, superficiale a apei astfel de aditivi pot antrena şi cantităţi mici de aer, din această cauză trebuie definiţi ca substanţe sau produse care reduc necesarul de apă mai mult decît reducerea corespunzătoare aerului eventual antrenat, dar reducerea de apă trebuie să fie mai mare de 5% pentru o anumită consistenţă a betonului.

Utilizarea lor în compoziţia betonului prezintă o mare importanţă dacă se ţine seamă de dependenţa rezistenţei mecanice a betonului de porozitatea sa capilară, care poate fi micşorată prin scăderea raportului apă/ciment, aşa cum rezultă din fig. 4.7 pentru o pastă de ciment întărită şi complet hidratată [3].

Compactitatea avansată este condiţionată şi de tehnologiile de punere în lucrare a produselor pe bază de ciment, care trebuie să asigure o porozitate minimă a cărei valoare condiţionează rezistenţele mecanice, aşa cum rezultă din fig. 4.8 prin determinări experimentale efectuate de diferiţi cercetători [4].

Rezistenţele mecanice obţinute pe mortare de ciment compactate prin procedee diferite dau rezistenţe mecanice mai mici decît în cazul pastelor de ciment (intervine adeziunea faţă de agregate), dar creşterea liniară a rezistenţelor mecanice cu scăderea porozităţii se menţine [5].

Succesul folosirii aditivilor fluidizanţi constă în faptul că pentru betoanele compacte sporul rezistenţelor mecanice depinde în mai mare măsură de raportul apă/ciment decît de dozajul în ciment.

Aditivii fluidizanţi îşi găsesc utilizări pentru betoanele de mare performanţă (beton armat, beton precomprimat), pentru betoanele cu armături dese, în tehnologiile variate ale prefabricatelor din beton armat, în betoane rutiere de

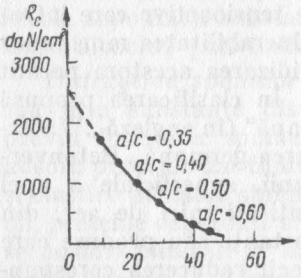


Fig. 4.7. Rezistenţa cimentului complet hidratat în funcţie de porozitatea capilară finală.

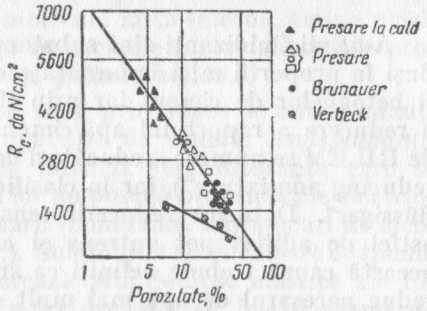


Fig. 4.8. Rezistenţa cimentului întărit funcţie de porozitate, pentru diferite procedee de compactare.

ciment, lucrări maritime, baraje, cît şi în lucrări speciale: lucrări de injectare, beton pus în lucrare prin presiune etc. (v. cap. 12).

4.3.2. **Mecanismul de acţiune al aditivilor fluidizanţi**

Din punct de vedere structural adăitivii fluidizanţi sînt substanţe tensioactive fie cu mai multe grupări polare ionice în structura lor (fig. 4.9, *a*), fie substanţe neionice dar cu polaritate în moleculă (fig. 4.9, *b*) sau substanţe ionice avînd polaritate şi în lanţul moleculei (fig. 4.9, *c*).

Influenţa lor este un rezultat al adsorbţiei la suprafaţa particulelor solide (§. 4.2) cu consecinţe determinînd fenomene ca: dispersarea, hidratarea cimentului şi influenţînd în mare măsură formarea structurii de rezistenţă.

4.3.2.1. **Dispersarea.** În lipsa aditivilor tensioactivi, granulele fine de ciment se aglomerează la suprafaţa granulelor mari (fig. 4.10) sau se aglomerează între ele (fig. 4.11) prin

forţele libere, ale electrovalentelor sau covalentelor, rezultate în procesul de măcinare. La amestecare cu apa, prin hidratare se formează structuri de coagulare afînate în care este reţinută o cantitate mare de apă interstiţială a cărei evaporare creează

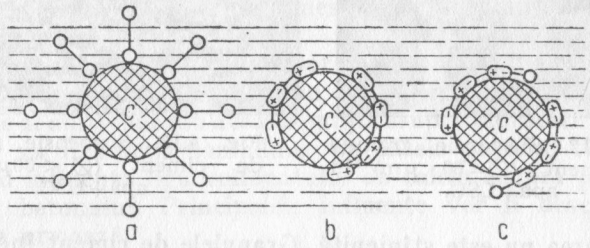


Fig. 4.9. Mecanismul de adsorbţie a aditivilor tensioactivi fluidizanţi la suprafaţa granulelor de ciment:
a — substanţe tensioactive ionice cu mai multe grupări polare; *b* — substanţe tensioactive neionice; *c* — substanţe tensioactive ionice cu polaritate în lanţul moleculei.

pori capilari. În prezenţa substanţelor tensioactive, acestea se adsorb cu unele grupări (mai puţin) polare spre granulele de ciment şi cu alte grupări polare spre apă (fig. 4.9, *a*, *c*). Prin adsorbţia lor la suprafaţa de separaţie a fazelor (asemănător şi la limita apă-aer) tensiunea superficială a soluţiei scade, ceea ce face posibil şi antrenarea unei anumite cantităţi de aer în beton. Prin adsorbţia acestor substanţe la suprafaţa granulelor de ciment creşte hidrofilia acestora şi

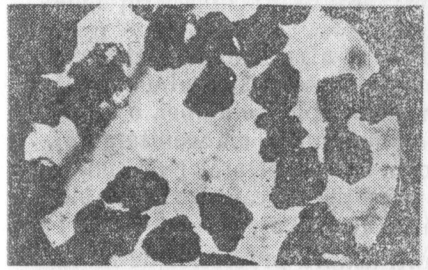


Fig. 4.10. Suspensie granule de ciment ($\varnothing$=60 μm) în apă.

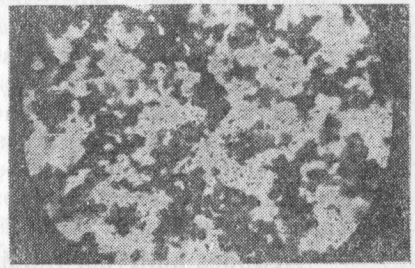


Fig. 4.11. Suspensie granule de ciment ($\varnothing \lhd$ 30 μm) în apă.

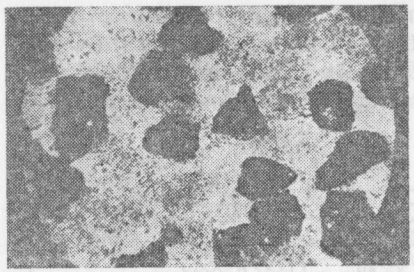


Fig. 4.12. Suspensie granule de ciment ($\varnothing = 60$ μm) în apă+LSC.

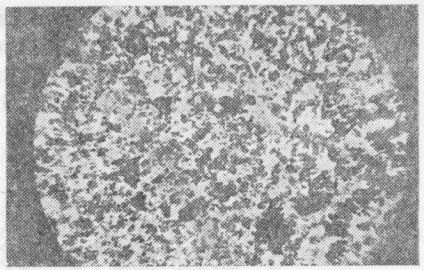


Fig. 4.13. Suspensie granule de ciment ($\varnothing < 30$ μm) în apă+LSC.

hidratarea nu este stînjenită. Granulele de ciment încărcate electric se resping şi se produce o dispersare a cimentului aşa cum se vede în fig. 4.12 şi fig. 4.13, în care particule de ciment au fost dispersate într-o soluţie apoasă de lignosulfonat de calciu 0,5% (faţă de ciment).

Dispersarea este fenomenul de creştere a suprafeţei de separaţie a fazelor. Mărirea suprafeţei interfazice nu este un proces spontan ci provocat, care consumă un lucru mecanic L a cărei expresie pentru unitatea de suprafaţă creată este:

$$L = K\gamma, \tag{4.9}$$

unde K este coeficientul de ireversibilitate al procesului. Micşorînd tensiunea superficială γ aditivii tensioactivi uşurează dispersarea.

Ca urmare a hidrofilizării granulelor de ciment şi a dispersării lor, aditivii din această grupă se mai numesc şi *dispersanţi hidrofili*.

Prezenţa peliculelor adsorbite şi a sarcinilor electrice la suprafaţa particulelor măreşte stabilitatea sistemului ciment-apă care are o mai mică tendinţă de separare a apei, o viteză mai mică de sedimentare şi o mai mare omogenitate [6]. Proprietăţile reologice ale betoanelor şi mortarelor de ciment sînt mult influenţate, iar proprietăţile mecanice şi durabilitatea acestora mult îmbunătăţite (§. 4.3.3).

Acţiunea aditivilor fluidizanţi asupra proceselor de hidratare-hidroliză ale cimenturilor este complexă şi depinde de natura cimentului, natura aditivului şi proporţia folosită.

Astfel, unii aditivi (în funcţie şi de procentul adăugat) sînt *fluidizanţi — întîrzietori de priză* după cum unii aditivi fluidizanţi pot accelera procesele de hidratare-hidroliză şi întărire numindu-se *fluidizanţi-acceleratori*. Unele substanţe cu acţiune combinată sînt substanţe organice dar uneori se folosesc produse alcătuite dintr-un amestec de substanţe organice şi anorganice.

Marea majoritate a aditivilor fluidizanţi sînt produse pe bază de lignosulfonat de calciu şi de aceea mecanismul de acţiune al aditivilor din această grupă asupra hidratării cimenturilor va fi descris bazîndu-se pe datele practice obţinute privind influenţa lignosulfonatului de calciu asupra proprietăţilor betonului. Principalele influenţe vor fi descrise în cele ce urmează.

4.3.2.2. **Hidratarea cimentului.** Cercetări efectuate asupra interacţiunii cimentului cu apa, prin analiza chimică a fazei lichide, determinarea prizei şi a rezistenţelor mecanice, duc la concluzia că aditivii fluidizanţi de tipul LSC prin acţiunea lor dispersantă, prin micşorarea *p*H-ului intensifică procesele de hidratare şi hidroliză ale cimenturilor aşa cum rezultă din variaţia compoziţiei fazei lichide în suspensii cu raportul apă/ciment de 1:1 şi cu adaos de 0,25% şi 1% lignosulfonat de calciu (tabelul 4.2), lucrîndu-se cu cimentul P_6 din tabelul 1.4. Timpul de priză a pastelor de consistenţă normală şi rezistenţele mecanice obţinute pe mortare plastice cu compoziţia 1:3, cu şi fără aditiv de lignosulfonat de calciu (LSC), sînt prezentate în tabelul 4.3.

Din examinarea datelor prezentate rezultă că prin folosirea unor aditivi fluidizanţi de tipul lignosulfonatului de calciu procesul de hidratare nu este frînat, chiar dacă priza a fost întîrziată, de unde rezultă că procesele de hidratare şi de întărire nu se desfăşoară cu aceeaşi viteză.

În literatura de specialitate se subliniază adeseori că în sistemul ciment-apă-LSC ultimul este adsorbit la suprafaţa granulelor de clincher, capacitatea de adsorbţie faţă de LSC fiind în ordinea [7]:

$$C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$$

Pe această bază se preconizează folosirea unor proporţii diferite de LSC în funcţie de compoziţia mineralogică a cimenturilor, acestea clasificîndu-se pe grupe cu diferite aptitudini

Tabelul 4.2

Timp de hidratare		10 min	1 h	2 h	3 h	5 h	24 h
0%	CaO g/l	2,4	1,9	1,6	1,4	1,5	1,2
	SiO_2 g/l	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04
0,25% LSC	CaO g/l	2,3	2,4	2,0	1,7	1,4	1,1
	SiO_2 g/l	0,05	0,07	0,05	0,06	0,055	0,050
1% LSC	CaO g/l	2,1	2,4	2,3	1,8	1,6	1,1
	SiO_2 g/l	—	0,08	0,07	0,08	0,06	0,06

Tabelul 4.3

Adaos LSC	Priza h, min.		Rezistența la compresiune, daN/cm²			Rezistența la încovoiere, daN/cm²		
	Început	Sfîrșit	1 zi	7 zile	28 zile	1 zi	7 zile	28 zile
0%	2,45	4	136	320	443	32	50	64
0,25%	3,30	4,30	122	370	530	29	64	85
1%	5,45	11,00	64	294	456	16	45	67

de a fi fluidizate [7, 8]. Ținînd seamă că granulele de clincher sînt deseori poliminerale, și de caracterul ionic al tuturor constituenților clincherului, considerăm că lignosulfonatul de calciu se adsoarbe atît la suprafața granulelor de clincher producînd dispersarea în faza inițială, dar se adsoarbe și la suprafața produselor de hidratare și prin aceasta întîrzie priza. Prezența unei mai mari cantități de SiO_2 în soluție în prezența LSC (tabelul 4.2) este un rezultat al stabilizării hidrosilicaților de calciu prin frînarea coagulării lor. Adsorbția acestor aditivi la suprafața produselor de hidratare duce la concluzia verificată practic că acțiunea lor depinde de compoziția mineralogică a cimenturilor și de conținutul de alcalii al acestora. Cercetări asupra prizei pastelor unor cimenturi portland fabricate la noi în țară, notate: P_{10}, P_{11}, P_{12} (tabel 1.4 și 1.5), cimenturi cu tras T25 și cu zgură M400, au arătat că un conținut ridicat în $3CaO \cdot Al_2O_3$ necesită cantități mult mai mari de LSC pentru a întîrzia priza ca urmare a formării unui volum mai mare de produse de hidratare în faza inițială iar priza cimenturilor cu adaosuri de tras și zgură este mai puternic influențată (tabelul 4.4), în special sfîrșitul prizei. Începutul de priză accelerat pentru procente de aditiv de 0,3—0,5% se datorește formării unor structuri de coagulare rapidă ca rezultat al dispersării și al modificării *p*H-ului [18]. Rezistențele mecanice au fost îmbunătățite la 28 zile pentru procente de aditivi sub 0,3%. Procentele de LSC mai mari de 0,8% au îmbunătățit sensibil rezistențele mecanice la 90 zile [18]

4.3.2.3. **Formarea structurii de rezistență.** Întărirea sistemelor disperse de tipul cimenturilor este un rezultat al nestabilității lor din punct de vedere termodinamic. Variația energiei libere a unui sistem dispers este dată de relația cunoscută:

$$d(\Delta G) = \gamma d S + S d\gamma \qquad (4.10)$$

Transformările spontane, $d(\Delta G) < 0$, se pot produce fie prin micșorarea suprafețelor interfazice cînd γ este constant ($\gamma d S < 0$), așa cum se întîmplă la întărirea cimenturilor (§. 3.3), fie prin micșorarea tensiunii superficiale: $S d\gamma < 0$. Această ultimă condiție presupune tendința dezvoltării unor forme sferice ceea ce nu este posibil întotdeauna pentru solide cristaline, din cauza legităților de dezvoltare a cristalelor

Tabelul 4.4

Ciment	Aditiv % / Priza, h min	0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1	1,5	2
P_{10}	Început	3	3,15	4,15	4,30	0,45	0,30	2,15	4,15	10,30
	Sfîrşit	6,15	7,30	8,45	9,15	5	2	4	12,15	23,30
P_{11}	Început	3,45	3,45	3,30	3,30	0,30	0,30	1,15	2,30	4,15
	Sfîrşit	4,45	5,30	5,45	5,45	7	7,45	4	3,45	28
P_{12}	Început	3,00	3,00	3,00	4,00	4,30	0,30	1,45	3,00	4,30
	Sfîrşit	4,30	4,30	4,45	5,30	6,15	7,00	6,30	6,45	24
M_{400}	Început	3,15	—	—	3,30	3,00	1,30	6,45	5	3
	Sfîrşit	4,30	—	—	7,15	8,15	11,39	57	25	49
T_{25}	Început	2,15	—	3,15	5,15	6,00	7,45	2,30	9,30	9,30
	Sfîrşit	4,30	—	6,30	8,30	9	15,30	9,45	22	38

după feţe şi muchii. Dar în acest caz dezvoltarea cristalelor se face cu tendinţa ca energia liberă superficială să fie minimă. Astfel, dacă se notează cu γ_i tensiunile superficiale de pe diferitele feţe cristaline de suprafeţe s_i, vom avea conform legii lui Gibbs-Curie:

$$\gamma_i s_i \rightarrow \text{minim}$$

În cazul sistemelor polidisperse cu aditivi, în sistem se va produce un echilibru de adsorbţie-desorbţie astfel încît să fie satisfăcută relaţia Gibbs-Curie, iar rezultatul este modificarea formei exterioare şi a gradului de dispersie al fazelor solide în curs de dezvoltare. Consideraţii cinetice privind formarea fazelor noi pot, de asemenea, determina morfologia acestora.

Cercetările efectuate de noi ne-au dus la concluzia că aditivii tensioactivi fluidizanţi modifică morfologia hidroaluminaţilor de calciu [9, 10] a hidrosilicaţilor de calciu [10, 11] şi a cimenturilor întărite [12, 13], cu consecinţe asupra rezistenţelor mecanice ale betoanelor de ciment şi a durabilităţii acestora [14]. Mai jos se dau microfotografii ale pastelor de ciment întărite în prezenţa unor aditivi fluidizanţi ca: lignosulfonat de calciu (fig. 4.15, 4.17, 4.18), trietanolamină (fig. 4.19) şi frioplast (fig. 4.20). În cercetările efectuate s-au utilizat paste de ciment întărite (P_7 tabel 1.4) cu raport $a/c=0{,}30$, cercetările efectuîndu-se prin metoda replicilor (în cazul microscopiei electronice). Modificarea morfologiei produselor de hidratare prin prezenţa acestor aditivi influenţează compactitatea produselor întărite, mărimea, natura şi distribuţia porozităţii cu consecinţe importante asupra rezis-

Fig. 4.14. Pasta de ciment ($a/c=0{,}30$) întărită 28 zile, 120×.

Fig. 4.15. Pasta de ciment ($a/c=0{,}30$) cu 0,6% LSC întărită 28 zile, 120×.

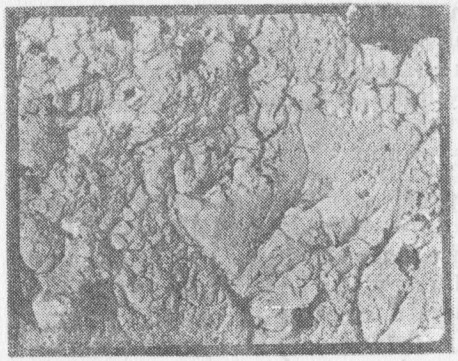


Fig. 4.16. Pasta de ciment portland ($a/c=0,30$) la 90 zile, 5 000×.

Fig. 4.17. Pasta de ciment portland ($a/c=0,30$) cu 0,25% LSC, 90 zile, 5 000×.

tenţelor mecanice, deformaţiilor, a rezistenţei la îngheţ-dezgheţ repetat, a impermeabilităţii.

Modificările structurale pozitive produse de astfel de aditivi constituie baza ştiinţifică a utilizării lor căci în cazul

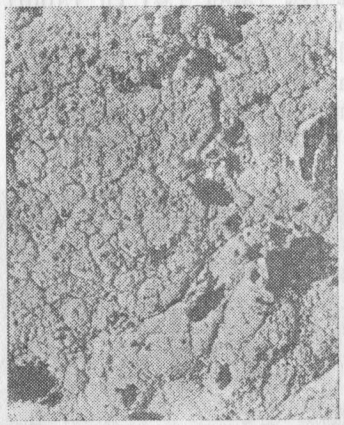


Fig. 4.18. Pasta de ciment portland ($a/c=0,30$) cu 1% LSC, întărită 90 zile, 5 000×.

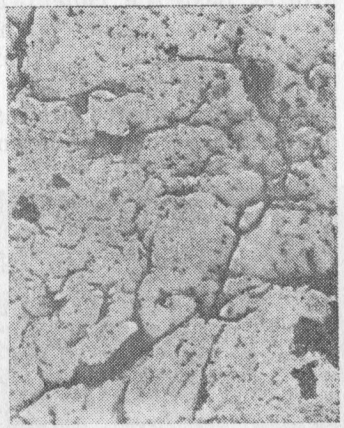


Fig. 4.19. Pastă de ciment portland ($a/c=0,30$) cu 0,2% trietanolamină întărită 30 zile, 5 000×.

Fig. 4.20. Pastă de ciment portland ($a/c=0,3$) cu 0,3% frioplast întărită 30 zile, 5 000 ×.

folosirii raţionale a acestora, *sporurile de rezistenţă mecanică la 28 de zile sînt mai mari decît cele corespunzătoare reducerii raportului apă/ciment* (corespunzător legii Abrams).

Determinări efectuate de noi pe mortare cu cimenturi portland notate P_{10} şi P_{12} (tabelul 1.4), cu compoziţia 1:2 şi aditivi fluidizanţi supuse la acţiunea agresivă a soluţiei de $MgSO_4$ cu concentraţia de 5% au arătat o comportare foarte bună. În timp ce mortarele fără aditivi au fost distruse prin expansiune într-un interval de timp de 1—3 luni, epruvetele conţinînd 1% LSC (care au avut o priză lentă) nu au fost distruse nici după 3 ani (decît prin exfolieri treptate şi lente începînd de la suprafaţă) cu toate că cimentul P_{12} avea un conţinut de 12,5% C_3A [11, 15].

4.3.3. Influenţa aditivilor fluidizanţi asupra proprietăţilor mortarelor şi betoanelor de ciment

4.3.3.1. **Influenţa aditivilor fluidizanţi asupra proprietăţilor betonului proaspăt.** Aditivii tensioactivi fluidizanţi influenţează proprietăţile pastelor mortarelor şi betoanelor

de ciment în funcţie de natura cimentului şi de proporţia de aditiv folosită.

Necesarul de apă pentru o anumită consistenţă este micşorat în prezenţa aditivilor fluidizanţi iar timpul de priză este influenţat în mai mică măsură, influenţe mai mari exercitînd aditivii pe bază de lignosulfonat de calciu adăugaţi în proporţii mai mari, cu scopul de întîrziere a prizei.

În compoziţia mortarelor şi betoanelor, pentru o consistenţă dată, astfel de aditivi reduc necesarul de apă cu 5—20%. Reducerea procentului de apă depinde mult de natura aditivului. După majoritatea datelor existente se pare că cea mai mare reducere de apă se obţine prin folosirea substanţelor neionice (dar cu caracter polar în moleculă), apoi la folosirea lignosulfonaţilor şi pe urmă a substanţelor antrenatoare de aer de tipul răşinilor. Substanţe puternic fluidizante pot reduce apa necesară cu mai mult de 20%. Unii dintre aceşti aditivi exercită şi o acţiune de antrenare a aerului (§. 4.4), cînd reducerea raportului apă/ciment este mai accentuată. Reducerea apei este mai mare atunci cînd procentul de aditiv se stabileşte în funcţie de caracteristicile de compoziţie şi fineţe ale cimentului. Cimenturile cu adaosuri (în special cu puzzolane) permit o reducere mai însemnată a necesarului de apă. Astfel de aditivi sînt mai eficienţi în betoane vîrtoase.

Separarea apei din paste, mortare şi betoane este micşorată prin folosirea aditivilor fluidizanţi pentru orice raporturi apă/ciment [18, 20]. Separarea apei în betoane este funcţie de natura aditivului fluidizant, dar depinde mult şi de compoziţia betonului şi în special de dozaj. Ţinînd seamă că astfel de aditivi permit reducerea dozajului în ciment (pentru aceeaşi rezistenţă mecanică), la aprecierea influenţei lor asupra separării apei trebuie să ţină seamă de caracteristicile de compoziţie ale betonului (§. 11.3.5)

Injectabilitatea suspensiilor şi mortarelor fine de ciment creşte mult la folosirea acestor aditivi datorită creşterii fluidităţii şi micşorării cantităţii de apă separată [19] ceea ce permite utilizarea cu succes a acestor aditivi în lucrări de injectare (v. cap. 12).

Proprietăţile reologice date prin limita de curgere şi viscozitatea plastică (v. cap. 11) sînt sensibil modificate de prezenţa aditivilor. În fig. 4.21 este prezentată influenţa unor aditivi fluidizanţi asupra proprietăţilor reologice ale pastelor

de ciment, cimentul avînd compoziţia: $C_3S=70\%$, $C_2S=15\%$, $C_3A=5{,}6\%$, $C_4AF=8{,}5\%$ şi suprafaţa specifică 3 210 cm^2/g.

Creşterea coeficienţilor reologici ai mortarelor şi betoanelor (o anumită rigidizare), de la amestecare pînă la punerea în lucrare, nu trbuie să fie legată de valoarea prizei deter-

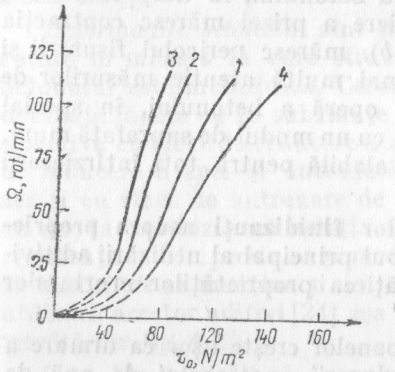


Fig. 4.21. Influenţa aditivilor fluidizanţi asupra coeficienţilor reologici ai pastelor de ciment:
1 — pasta de ciment raport a/c=0,35; *2* — 0,2% LSC; *3* — 0,2% frioplast; *4* — 0,1% sikanol.

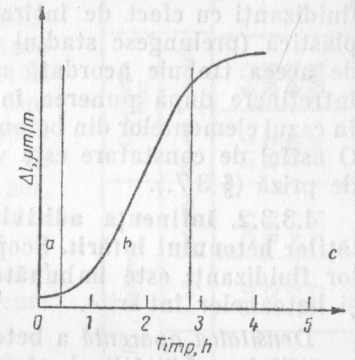


Fig. 4.22. Contracţia plastică a betonului.

minată pe paste, întrucît prezenţa aditivilor în beton conferă sistemului, în multe cazuri, o anumită tixotropie care poate fi apreciată şi determinată numai cu metode proprii gradului de structurare existent (fig. 1.26).

Contracţia plastică a betonului poate fi mult micşorată de aditivii fluidizanţi prin reducerea necesarului de apă. În general, în perioada *a* (fig. 4.22) cînd separarea apei este mai accentuată decît evaporarea nu se produce contracţia. În perioada *b* contracţia este liniară şi uneori ajunge la valori mari în funcţie de viteza de pierdere a apei din beton prin evaporare, prin absorbţia ei de către agregate, cofraj, etc. sau prin acţiunea forţelor capilare. În perioada *c* betonul începe priza, rezistenţele cresc şi se opun contracţiei. Contracţia plastică se produce în primele ore şi poate provoca fisurări profunde vizibile în momentul decofrării. Metodele de determinare a contracţiei plastice sînt diferite (fig. 3.8).

Contracția plastică în primele ore contribuie la alcătuirea unei matrici mai dense cu influențe pozitive dacă nu apar fisuri profunde iar apariția acestora este determinată de raportul dintre efort și rezistența la tracțiune a betonului. Aditivii fluidizanți care nu influențează priza micșorează contracția plastică și fisurarea betonului, în timp ce aditivii fluidizanți cu efect de întîrziere a prizei măresc contracția plastică (prelungesc stadiul *b*), măresc pericolul fisurării și de aceea trebuie acordată mai multă atenție măsurilor de întreținere după punerea în operă a betonului, în special în cazul elementelor din beton cu un modul de suprafață mare. O astfel de constatare este valabilă pentru toți întîrzietorii de priză (§ 3.7.).

4.3.3.2. **Influența aditivilor fluidizanți asupra proprietăților betonului întărit.** Scopul principal al utilizării aditivilor fluidizanți este îmbunătățirea proprietăților mortarelor și betoanelor întărite.

Densitatea aparentă a betoanelor crește ușor ca urmare a sporirii lucrabilității și a reducerii necesarului de apă de amestecare. Omogenitatea produselor este îmbunătățită.

Rezistențele mecanice ale mortarelor și betoanelor de ciment cu dozaj constant sînt sporite ceea ce permite o reducere a dozajului în ciment fără ca acesta să fie un scop urmărit, întrucît reducerea dozajului în ciment poate influența negativ alte proprietăți. Sporul de rezistență la 7 și 28 de zile atinge valori de 10—20% și mai mult față de betonul fără aditiv [22], iar cînd priza este întîrziată sporul rezistențelor mecanice se manifestă mai tîrziu și cu valori mai mari. Într-o primă aproximație se admite relația de dependență liniară între rezistența la compresiune și raportul $\left\{\frac{\text{ciment}}{\text{apă}+\text{aer}}\right.$ [24].

Dar influența aditivilor fluidizanți depinde mult de natura aditivului, natura cimentului, compoziția betonului, condițiile de punere în lucrare etc. Cercetări efectuate de noi la laboratorul hidrocentralei de la Bicaz cu trei aditivi fluidizanți notați: „LSC", „SSB" (produs sovietic) și „frioplast" (produs elvețian) experimentați în betoane plastice (cuburi cu latura de 20 cm), în care s-a utilizat agregat cu dimensiunea maximă 30 mm, puse în lucrare prin vibrare 30 s cu frecvența de 3 000 vibrații/min, au dat rezultatele

prezentate în tabelul 4.5. Cimentul portland utilizat a avut compoziția mineralogică potențială: $C_3S=63\%$, $C_2S=18\%$, $C_3A=6{,}5\%$, $C_4AF=12{,}5\%$ iar finețea de măcinare de 2 800 cm^2/g.

Deformațiile betonului sînt influențate în măsura în care structura betonului este modificată. Cercetări detaliate făcute cu 13 substanțe tensioactive cu efect de reducere a apei, de reducere a apei și antrenare de aer și cu efect de antrenare de aer, au dus la concluzia că relația între rezistența la compresiune și *modulul de elasticitate* se menține și în cazul utilizării acestor aditivi [24] așa cum rezultă din fig. 4.23.

S-au făcut studii și în privința influenței unor astfel de aditivi asupra curgerii lente a betonului. Cercetări efectuate [25] privind influența unor aditivi fluidizanți (acid hidrocarboxilic și lignosulfonat de calciu) asupra curgerii lente a betonului au dus la concluzia că astfel de aditivi măresc fluajul cu atît mai mult cu cît betonul este mai întărit (comparativ cu amestecul etalon) și cu cît dozajul în ciment este mai mare; valoarea fluajului depinde mult de tipul de aditiv folosit. Cercetări similare [26] subliniază că prezența aditivilor mărește curgerea lentă în special la vîrste timpurii. Alte cercetări cu aditivi fluidizanți [27] au dus la concluzia că prezența aditivilor a mărit modulul de elasticitate și a micșorat curgerea lentă în cazul tuturor amestecurilor de

Tabelul 4.5

Aditiv %	Ciment kg/m³	Apă l/m³	Tasare cm	ρ_a kg/m³	Aer %	R_c, daN/cm²			Contracția μm/m		Permeabilitatea 28 zile at.
						3 zile	7 zile	28 zile	28 zile	56 zile	
0	300	179	3	2 410	1,8	104	216	301	514	648	10
0,20 LSC	300	154	3	2 420	2,9	116	233	395	503	608	14
0,20 SSB	300	146	3,5	2 400	2,9	139	252	411	493	602	16
0,40 frioplast	300	144	3	2 405	3,4	146	262	432	486	598	16

beton cu un dozaj în ciment cuprins între 265 și 365 kg/cm³.

Ținînd seamă de modificările structurale ale cimentului întărit determinate de astfel de aditivi, (o structură mai fin

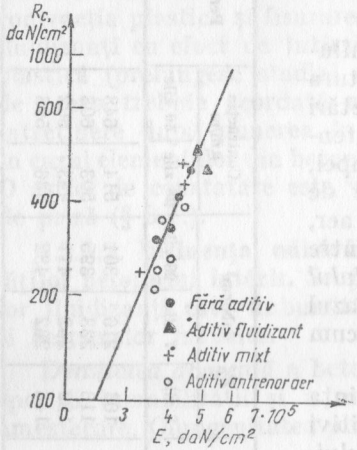


Fig. 4.23. Variația modulului de elasticitate în funcție de rezistența la compresiune pentru diferite tipuri de aditivi.

dispersă, mai omogenă — fig. 4.17; 4.18), creșterea modulului de elasticitate la vîrste mari ar fi justificată. Dar cum substanțele tensioactive se adsorb la limita dintre faze cu micșorarea tensiunii superficiale a apei, sporirea contracției și a curgerii lente poate fi explicată în măsura în care apa, legată sub forme diferite, are un rol în desfășurarea acestor, fenomene, în special la vîrste mai mici de întărire.

Sorbția capilară și *permeabilitatea* betoanelor sînt micșorate prin folosirea aditivilor fluidizanți ca urmare a reducerii raportului apă/ciment, a îmbunătățirii omogenității și a modificărilor structurale, care determină o altă distribuție a porozității cimentului întărit (fig. 4.28).

Rezistența la îngheț-dezgheț repetat a betoanelor este îmbunătățită ca urmare a micșorării raportului apă/ciment și a modificărilor structurale care se produc. În cazul antrenării de aer rezistența la îngheț este sporită suplimentar (§ 4.4).

Rezistența la acțiuni corosive este îmbunătățită ca urmare a micșorării ascensiunii capilare și a permeabilității.

4.3.4. Substanțe utilizate ca aditivi fluidizanți

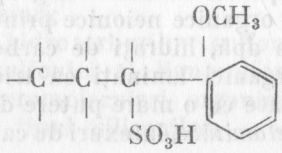
Numărul substanțelor și al produselor utilizate este foarte mare, iar utilizarea lor se intensifică în țările cu o tehnologie a betonului dezvoltată. În S.U.A. anual se toarnă 36—48 milioane m³ beton utilizînd acești aditivi [16].

Produsele de bază pot fi clasificate după structura moleculei lor și după modul de acțiune în cîteva subgrupe [16, 17, 20].

Lignosulfonații de calciu, sodiu, magneziu, amoniu. Dintre aditivii fluidizanți cea mai largă utilizare, în prezent, o au lignosulfonații de calciu, magneziu, sodiu, amoniu și produsele obținute pe baza acestora. Utilizarea frecventă a acestor produse se datorește acțiunii fluidizante accentuate și a prețului de cost redus, obținîndu-se ca produse secundare.

Aditivul fluidizant utilizat în țara noastră este lignosulfonatul de calciu extras din leșiile sulfitice de la fabricarea celulozei. Fabricarea celulozei pe cale chimică prin procedeul sulfit constă în extragerea acesteia din lemn dizolvînd ceilalți constituenți și în special lignina prin tratare cu leșie bisulfitică obținută la rîndul ei din SO_2, carbonați sau hidroxizi alcalini sau alcalinopămintoși. După fierberea așchiilor de lemn cu leșie bisulfitică celuloza este separată de leșia bisulfitică. Leșiile bisulfitice reziduale (lignosulfitul) au o compoziție variată și pentru a fi utilizate ca aditiv în betoane este necesară îndepărtarea zahărului (care se găsește sub formă de hexoze sau pentoze) prin fermentare sau prin tratament chimic (cu clor sau cu NaOH la cald) și cu adaos eventual de antispumanți. Un tratament prea energic modifică structura ligninei și pentru a evita acest fenomen, în lignosulfonat rămîn procente mici (1—2%) de zahăr.

După cunoștințele actuale lignosulfonatul de calciu (notat LSC) este un polimer cu masă moleculară mare, cuprinsă între 2 000 și 100 000 [19], cu o structură tridimensională în compoziția căruia se găsește gruparea:



Macromolecula este înconjurată de numeroase grupări polare cu valori diferite ale momentelor de dipol [20]:

$C_6H_4-O-CH_3$ ..... 1,25 Debye

C_6H_4-OH ..... 1,63 Debye

Prin tratarea cu bisulfit de calciu apar noi grupări polare de tipul $-SO_3$ 0,5 Ca cu un caracter polar mai pronunțat decît grupările organice preexistente. Existența unui număr mare de grupări polare cu polarități diferite determină adsorbția acestor macromolecule pe granulele de ciment cărora le dă un caracter puternic hidrofil iar grupările polare determină existența unui strat dublu electric caracterizat printr-o valoare ridicată a potențialului electrocinetic și prin care LSC acționează ca un defloculant, exercitînd o acțiune de fluidizare.

Astfel de produse se livrează:

— fie sub forma unui lichid de culoare brună neagră cu densitatea de 1,15 la 1,18 la 20°C, cu o concentrație de 30—50% și un *p*H acid cuprins între 3 și 7;

— fie sub formă de pulbere fină (cu suprafața specifică Blaine de 5 000—10 000 cm^2/g) solubilă în apă obținută prin deshidratarea soluțiilor apoase de lignosulfonat.

Se utilizează în betoane în proporție de 0,15—0,30% (STAS 8626-70) funcție de natura cimentului, dozaj, finețea de măcinare a cimentului, procentul utilizat stabilindu-se prin determinări experimentale.

Săruri ale acizilor organici hidroxilați. Cele mai folosite sînt sărurile de calciu sau sodiu ale acidului adipic, ale acidului gluconic, și sărurile de sodiu și calciu ale altor acizi asemănători. Eficacitatea lor depinde de structura moleculei acidului organic și de natura cationului. Astfel de produse se pot folosi în beton sub forma soluțiilor cu concentrații de 30—50% sau ca pulberi amestecate cu ingrediente pentru a ușura răspîndirea uniformă în beton.

Polimeri hidroxilați. În această subgrupă intră o mare varietate de produse organice neionice printre care: derivați ai celulozei solubili în apă, hidrați de carbon (polizaharide, dextrine) compuși organici aminați ca trietanolamina etc. Substanțe experimentate cu o mare putere de fluidizare s-au dovedit unele *rășini melaminice*, latexuri de cauciuc, siliconi. În

cazul folosirii unor procente mai mari de polimeri hidroxilați, unii antrenează proporții mari de aer de aceea, în cazul utilizării lor ca fluidizanți, trebuie folosiți și antispumanți.

Numărul produselor și varietatea aditivilor fluidizanți este în continuă creștere odată cu dezvoltarea industriei chimice punîndu-se accentul pe utilizarea aditivilor cu o puternică acțiune fluidizantă astfel încît reducerea apei în beton să fie mai mare de 20%. Cercetările sînt necesare pentru cunoașterea influenței acestor aditivi asupra tuturor proprietăților betonului.

4.4. ADITIVI ANTRENATORI DE AER

4.4.1. Definiție. Clasificare. Utilizări

Aditivii antrenatori de aer sînt substanțe tensioactive care adăugați în proporții mici în mortare și betoane antrenează și stabilizează un număr mare de bule de aer fine și separate, repartizate uniform în masa produselor și care pot determina o structurare a amestecurilor în care sînt incluse. Substanțele care la agitare antrenează aer prin spumare dar nu determină o structurare a sistemului și o creștere a viscozității acestuia sînt substanțe microspumante. Cantitatea de aer antrenat în mortare și în betoane nu trebuie să depășească 5—6% din volumul acestora.

Clasificarea substanțelor antrenatoare de aer este dificilă din cauza acțiunii lor complexe. Substanțele care pot antrena aer sînt variate:

— acizi și săruri ale rășinilor din lemn, săpunuri, saponină;
— detergenți sintetici;
— săruri ale acizilor din țiței;
— materiale proteice;
— grăsimi, uleiuri;
— săruri ale hidrocarburilor sulfonate;
— acizi lignosulfonici și lignosulfonați;
— produși macromoleculari organici sintetici;
— produși de tipul siliconilor.

Utilizarea principală a aditivilor antrenatori de aer este îmbunătăţirea lucrabilităţii şi a rezistenţei betonului la îngheţ-dezgheţ repetat. În diferitele clasificări ei sînt cuprinşi la aditivi *modificatori ai proprietăţilor reologice* sau *aditivi antigelivi*.

Experienţa acumulată pînă în prezent duce la concluzia că aditivii antrenatori de aer şi utilizarea lor constituie un mare progres realizat în tehnologia betonului. Azi nu se mai admite confecţionarea unui beton supus îngheţ-dezgheţului repetat fără utilizarea celui de al *4-lea constituent al betonului* — aditiv antrenator de aer. Dacă antrenatorii de aer au fost utilizaţi prima dată într-o tehnologie industrială a betonului modern în anul 1938 în S.U.A. la construcţia şoselelor din beton, azi se utilizează în toate construcţiile supuse îngheţ-dezgheţului repetat. Într-un timp scurt progresele în cunoaşterea influenţei şi a utilizării lor practice au fost foarte mari cu toate că şi azi sînt neclarităţi privind acţiunea lor, iar posibilităţile pe care le oferă în utilizare nu sînt complet folosite.

4.4.2. Mecanismul de acţiune al aditivilor antrenatori de aer

Aditivii antrenatori de aer sînt substanţe tensioactive a căror moleculă este formată dintr-un lanţ hidrocarbonat nepolar şi o grupare polară hidrofilă. Într-un mediu apos astfel de substanţe se adsorb cu gruparea polară spre apă şi cu gruparea nepolară spre aer (fig. 4.2) reducînd astfel tensiunea superficială a soluţiilor apoase.

Adăugaţi în beton aceşti aditivi se orientează cu capătul polar spre granulele de ciment (care au caracter ionic) şi spre agregate (cu caracter hidrofil) iar cu gruparea nepolară spre înafară aşa cum se prezintă simplificat în fig. 4.24. Bulele de aer formate sînt stabile ca urmare a formării unor membrane cu proprietăţi mecanice şi elastice determinate, asemănător mecanismului prezentat în fig. 4.5, *a* şi *b*, cu sublinierea că proprietăţile mecanice şi elastice ale membranelor de aer antrenat se deosebesc de ale spumelor.

Bulele de aer formate şi stabilizate aderă la suprafaţa particulelor solide (ciment, agregate) hidrofobizate (fig. 4.24) şi exercită un efect de dispersare a sistemului avînd drept

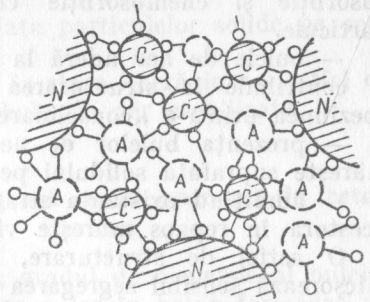


Fig. 4.24. Mecanismul antrenării aerului în beton:
N — granule de nisip; *C* — granule de ciment; *A* — bule de aer.

consecinţe mărirea lucrabilităţii şi reducerea raportului apă/ciment.

Unii cercetători consideră că lucrabilitatea mare a betonului cu astfel de aditivi nu se datoreşte aerului antrenat ci în special proprietăţilor straturilor superficiale, formate de substanţa tensioactivă, care alcătuiesc structuri stratificate [28], mecanism pe care îl expune şi Duriez [29], după schema din fig. 4.25. Astfel, *substanţele hidrofobizante* se adsorb şi se chemosorb pe granulele de ciment şi formează straturi cu planuri de alunecare după poziţia radicalilor hidrocarbonaţi. La amestecarea cimentului cu apa substanţele adsorbite se desorb şi prin adsorbţia lor la limită apă-aer scad tensiunea superficială şi antrenează aer în beton. Pentru caracterul lor hidrofobizant unele substanţe tensioactive care acţionează după acest mecanism se utilizează în mortare şi betoane în scopul micşorării pătrunderii apei prin ascensiune capilară (§ 5.4.3).

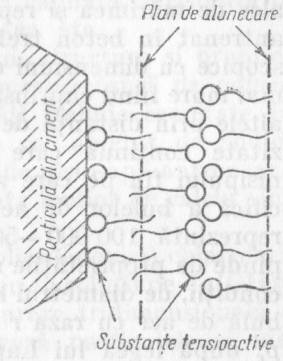


Fig. 4.25. Mecanismul de „lubrifiere" în beton determinat de substanţele tensioactive hidrofobizante.

În urma proceselor fizico-chimice determinate de substanţele antrenatoare de aer viscozitatea pastelor de ciment creşte ca urmare a următoarelor efecte:

— hidrofobizarea particulelor solide prin fenomene de adsorbţie şi chemosorbţie cu creşterea atracţiei între particule.

— bulele de aer aderă la suprafaţa particulelor solide şi contribuie la structurarea sistemului îmbunătăţindu-i coeziunea printr-o „consolidare tixotropă";

— prezenţa bulelor de aer cu membrane structurate măreşte suprafaţa solidului pe unitatea de volum;

— admiţînd existenţa straturilor multiple, structurarea acestora în repaos măreşte viscozitatea sistemului.

O astfel de structurare, cu îmbunătăţirea coeziunii, micşorează sensibil segregarea şi separarea apei din beton.

Considerăm că îmbunătăţirea accentuată a lucrabilităţii se datoreşte bulelor de aer antrenat cu dimensiuni mici şi cu proprietăţi de rezistenţă şi deformaţii specifice, dar şi sporirii proporţiei de pastă din unitatea de volum. Îmbunătăţirea rezistenţei la îngheţ-dezgheţ a betonului, este determinată atît de proporţia de aer antrenat (4—6%) cît mai ales de mărimea şi repartiţia bulelor de aer antrenat. Aerul antrenat în beton trebuie să fie sub formă de bule microscopice cu dimensiuni cuprinse între 10 şi 100 μm (proporţia mai mare fiind cuprinsă între 20 şi 60 μm), separate unele de altele prin distanţa de 100—200 μm. Ele posedă o granulozitate continuă care acoperă domeniul cimentului şi al nisipului fin pe care astfel îl poate înlocui. Suprafaţa specifică a bulelor de aer este de 300—400 cm^2/cm^3, ceea ce reprezintă 100 000—500 000 bule/cm^3. Stabilitatea lor depinde de proprietăţile membranelor protectoare şi în aceleaşi condiţii, de diametrul lor. Excesul de presiune ce apare într-o bulă de aer cu raza r este determinat de presiunea capilară p_c după legea lui Laplace:

$$p_c = \frac{2\gamma}{r}, \tag{4.11}$$

iar presiunea totală p sub care se găseşte aerul din bulă va fi:

$$p = p_0 + \frac{2\gamma}{r}, \tag{4.12}$$

unde p_0 este presiunea exterioară, încît relaţia 4.12 arată dependenţa stabilităţii bulelor de aer funcţie de raza lor.

Rezultă că pentru a antrena aer în beton cantitatea de substanţă tensioactivă antrenatoare de aer trebuie să fie suficientă pentru:

— a se adsorbi la suprafaţa particulelor solide pe care să le hidrofobizeze;

— după adsorbţie, să fie în stare liberă într-o astfel de cantitate încît să genereze bule de aer stabilizate.

4.4.3. **Factori ce influenţează aerul antrenat în beton**

Volumul de aer antrenat, gradul de dispersie al bulelor de aer şi modul de repartizare a lor în beton formează un *sistem poros*, proprietăţile betonului fiind determinate de *spectrul porozităţii*. Cimentul întărit cu aer antrenat este considerat un material „compozit" format din „matricea" de ciment şi aerul inclus. Alcătuirea sistemului de pori prezintă o deosebită importanţă pentru proprietăţile betonului întărit cum ar fi: sorbţia de apă, ascensiunea capilară, rezistenţa la îngheţ-dezgheţ repetat, permeabilitatea etc.

Capacitatea de antrenare a aerului, structura şi proprietăţile sistemului rezultat, depind în mare măsură de *natura substanţei tensioactive*, ale cărei calităţi trebuie cercetate în prezenţa $Ca(OH)_2$. Astfel, substanţe ca: abietat de sodiu, duodecilsulfat de sodiu, în amestecul de nisip-apă antrenează foarte puţin aer, în timp ce în prezenţa ionilor de calciu sînt antrenatori de aer eficienţi.

Substanţele neionice (saponină, polietilenoxizi) chiar dacă spumează puternic la agitare în apă sau în soluţii de $Ca(OH)_2$, bulele de aer nu determină o structurare tridimensională a sistemului pentru că nu hidrofobizează particulele şi nici viscozitatea sistemului nu creşte mult.

Aditivii fluidizanţi de tipul lignosulfonaţilor, pot antrena aer dar nu determină o structurare a sistemului prin bule de aer datorită caracterului hidrofil al particulelor solide.

Alte substanţe pot antrena proporţii mari de aer prin efectul microspumant.

În fig. 4.26 este prezentată influența unor substanțe tensioactive, experimentate de autor și folosite în țara noastră asupra aerului antrenat în mortare plastice de ciment cu compoziția 1:6 și curba de granulozitate a agregatului în domeniul „bun". Un aditiv antrenator de aer trebuie să fie puțin

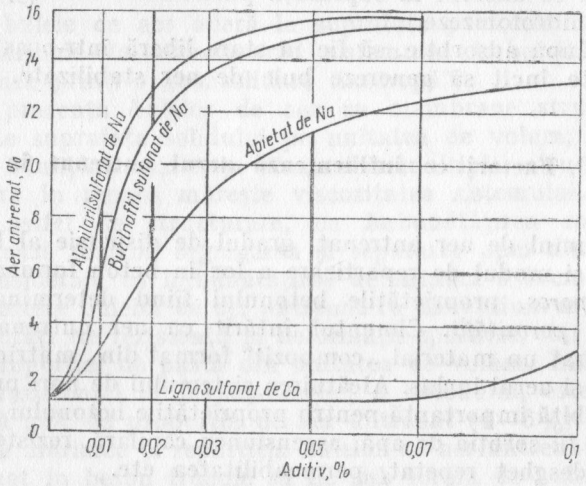


Fig. 4.26. Influența raportului *a/c* asupra distribuției granulometrice a bulelor de aer într-un beton cu aproximativ 5% aer

sensibil la variația concentrației sau a compoziției betonului, a condițiilor de punere în lucrare cu atît mai mult cu cît creșterea proporției de aer din beton modifică și proprietățile sistemului de pori.

Influența cimentului trebuie examinată prin suprafața specifică, granulozitate și compoziție chimică. Creșterea suprafeței specifice a cimentului necesită o proporție mai mare de aditiv ca urmare a adsorbției, iar compoziția granulometrică determină mărimea și distribuția bulelor de aer. Conținutul în alcalii influențează capacitatea de acțiune a substanțelor antrenatoare de aer prin formarea sărurilor solubile. Creșterea proporției de materiale fine din beton (cenușă, zgură, argilă etc.) micșorează proporția de aer antrenat [30].

Agregatele minerale și mai ales *nisipul* exercită o mare influență asupra aerului antrenat în cadrul unei granulozități judicioase. Cercetări efectuate de noi utilizînd diferite substanțe antrenatoare de aer, ne-au dus la concluzia că fracțiunea „activă" din nisip, care contribuie la antrenarea aerului în mortare și betoane, este cuprinsă între 0,09 și 1 mm cum rezultă din tabelul 4.6. Natura mineralogică a agregatului

Tabelul 4.6

Sort granular, mm	<0,2	0,2/0,5	0,5/1,0	1/3	>3
Aer antrenat, %	1,5	45 . . . 50	35 . . . 45	5 . . . 8	0

influențează proporția de aer antrenat, care scade cînd hidrofilia crește [30].

Apa și *raportul apă/ciment* influențează conținutul în aer antrenat și repartiția bulelor de aer așa cum rezultă din fig. 4.27 [19] (citat după JACI 1958).

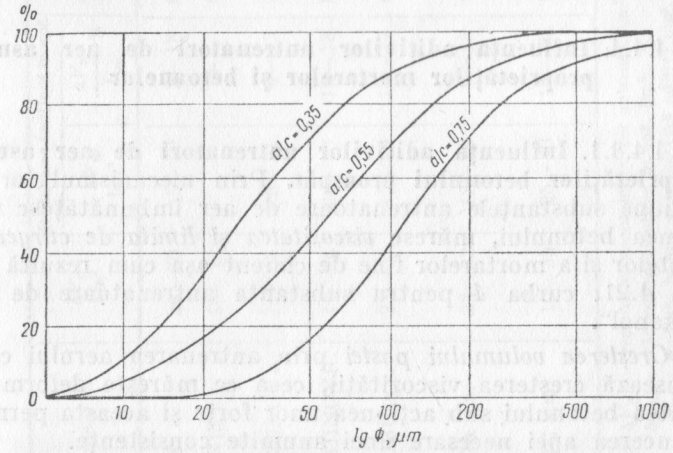


Fig. 4.27. Influența unor substanțe tensioactive asupra antrenării aerului în mortare de ciment.

O creştere a durităţii apei va micşora capacitatea aditivului în antrenarea aerului.

Proporţia de aer antrenat scade cu creşterea *dozajului în ciment* al mortarelor şi betoanelor şi cu creşterea dimensiunii maxime a granulelor de agregat [30]. Se consideră că influenţa aerului antrenat asupra reducerii necesarului de apă este neînsemnată la dozaje mai mari de 400 kg/m³ [19].

Bulele mari au o deformabilitate mai mare datorită presiunii interne mai mici. Pierderile de aer antrenat sînt cu atît mai mari cu cît *energia de compactare* a betonului este mai mare şi cu cît *durata de vibrare* se prelungeşte. Pierderile mari sînt în primele secunde de vibrare.

Prezenţa *altor aditivi* influenţează capacitatea de antrenare a aerului. Prezenţa $CaCl_2$ măreşte proporţia de aer total din beton. Întîrzietorii de priză micşorează procentul de aer antrenat fiind posibilă o dizolvare mai intensă a bulelor de aer în apă, cît şi interacţiuni posibile între aditivi. Trebuie utilizaţi în amestec numai aditivii compatibili, iar în acest caz aerul antrenat variază procentual şi ca distribuţie granulometrică faţă de cazul utilizării numai a antrenatorului de aer.

4.4.4. Influenţa aditivilor antrenatori de aer asupra proprietăţilor mortarelor şi betoanelor

4.4.4.1. **Influenţa aditivilor antrenatori de aer asupra proprietăţilor betonului proaspăt.** Prin mecanismul lor de acţiune substanţele antrenatoare de aer îmbunătăţesc coeziunea betonului, măresc *viscozitatea* şi *limita de curgere* a pastelor şi a mortarelor fine de ciment aşa cum rezultă din fig. 4.21, curba *4* pentru substanţa antrenatoare de aer „sikanol".

Creşterea volumului pastei prin antrenarea aerului compensează creşterea viscozităţii, ceea ce măreşte deformabilitatea betonului sub acţiunea unor forţe şi aceasta permite reducerea apei necesare unei anumite consistenţe.

Reducerea apei necesare pentru o anumită consistenţă în funcţie de aerul antrenat, după diferiţi autori, este pre-

Tabelul 4.7

Autor	ΔV_a l/m³	Reducerea conţinut în apă $-\Delta V_w$ l/m³	Reducerea conţinut în apă $-\frac{\Delta V_w}{V_w}$ %	$K=-\frac{\Delta V_w}{\Delta V_a}$	Compoziţia amestecului
NISHI	20–80	5–50	2–18	0,2–1,0	Mortar, ciment=450 kg/m³, apă=280 l/m³
WARRIS	10–70	—	—	0,2–0,5	Beton, 280 kg/m³; $\frac{a}{c}=0,6$
MILADINOVIC	11–28	6–21	4–13	0,2–1	Beton, 300 kg/m³; $\frac{a}{c}=0,52$, ciment cu zgură
MILADINOVIC	11–26	24–33	13–18	0,9–2,7	Beton, 300 kg/m³; $\frac{a}{c}=0,62$, ciment cu cenuşă
KOKOBU ş.a.	23–30	15–25	10–17	0,5–0,9	Beton, 300 kg/m³, $\frac{a}{c}=0,50$, amestec cu aditiv fluidizant
OKADA ş.a.	28–32	13–22	9–15	0,4–0,8	Beton, 300 kg/m³, $\frac{a}{c}=0,50$ (media betoanelor cu 10 cimenturi)
CUDOU ş.a.	10–35	25–40	10–20	0,9–2,9	Beton 200 şi 300 kg/m³; $\frac{a}{c}=1$ şi 0,63

Notaţii: ΔV_a – creşterea conţinutului cu aer antrenat, l/m³;
ΔV_w – scăderea conţinutului în apă, l/m³;
V_w – conţinut în apă al beton fără aditiv, l/m³.

zentată în tabelul 4.7 [17], de unde rezultă că natura substanței antrenatoare de aer cît și compoziția betonului determină nu numai o anumită proporție de aer ci și o anumită structură și distribuție granulometrică a acestuia în beton, cu influențe asupra tuturor proprietăților.

Separarea apei din beton este mult redusă prin folosirea antrenatorilor de aer. Kreijger consideră că viteza de separare a apei se poate calcula cu formula [24]:

$$\frac{Q_x}{Q} = 1 - Kx, \qquad (4.13)$$

în care:

Qx este cantitatea de apă separată prin folosirea aditivilor;

Q — cantitatea de apă separată de amestecul fără aditiv;

x — conținutul în aer;

Kx — devine o constantă a fiecărei substanțe tensioactive și ar avea valoarea 3—4 pentru substanțe hidrofobe sau valoarea 10 pentru substanțe anionice hidrofile care au și un efect de întîrziere a prizei.

4.4.4.2. **Influența aditivilor antrenatori de aer asupra proprietăților betonului întărit.** Toate proprietățile betonului întărit sînt influențate de prezența aditivilor antrenatori de aer.

Densitatea aparentă a betoanelor cu aer antrenat este mai mică, apreciindu-se o scădere a densității proporțională cu volumul de aer antrenat, încît pentru 4—5% aer antrenat densitatea aparentă scade cu 40—80 kg/m³.

Rezistențele mecanice scad cu creșterea proporției de aer antrenat, formulîndu-se o dependență a rezistenții la compresiune de raportul $\frac{\text{ciment}}{\text{aer-apă}}$ [17]. Determinările experimentale arată că rezistența mecanică scade în mai mare măsură decît corespunzător unei porozități suplimentare determinată de aerul antrenat, scăderea de rezistență fiind cu atît mai mare cu cît marca betonului este mai mare. Rezistența la compresiune scade în mai mare măsură decît

rezistența la întindere care, pentru proporții mici de aer antrenat, poate chiar să crească ușor. Rezistențele mecanice pot fi influențate de natura aditivului, de condițiile de punere în lucrare și de compoziția betonului. Scăderea rezistențelor mecanice, în practică, este evitată prin micșorarea cantității de apă și eventual a conținutului în nisip, lucrabilitatea menținîndu-se constantă. Pentru betoanele cu dozaje mari în ciment care trebuie să atingă rezistențe mecanice mari, scăderea rezistențelor mecanice prin antrenarea aerului nu poate fi compensată prin reducerea raportului apă/ciment corespunzător, ci trebuie mărit dozajul.

Contracția betoanelor este puțin influențată de aditivii antrenatori de aer. Majoritatea cercetărilor subliniază influența favorabilă a multor aditivi antrenatori de aer asupra fisurării betonului proaspăt supus unei uscări accelerate.

Modulul de elasticitate este influențat în măsura în care scad rezistențele mecanice (fig. 4.23). Antrenarea de aer în limite obișnuite pentru betonul greu, cu reducerea simultană a raportului apă/ciment, menține scăderile modulului de elasticitate la circa 10% [22].

Sorbția capilară și *permeabilitatea* betonului (v. cap. 5) sînt sensibil diminuate prin folosirea rațională a aditivilor antrenatori de aer, ca urmare a modificării caracterului sistemului de pori. În fig. 4.28 se prezintă influența unui aditiv fluidizant pe bază de lignosulfonat de calciu (SSB) asupra distribuției porozității în mortarele de ciment, iar în fig. 4.29 se prezintă curbele de distribuție a porozității prin folosirea unui aditiv antrenator de aer (G K Z 8) din categoria siliconilor. Determinarea porozității s-a făcut prin metode de adsorbție și prin penetrație cu mercur [31]. În cazul antrenatorilor de aer porozitatea totală este mai mare dar capilarele sînt întrerupte și ascensiunea capilară micșorată. Sistemul de pori și caracterul închis al porozității micșorează permeabilitatea. Hidrofobizarea pereților capilarelor micșorează și mai mult ascensiunea capilară.

Rezistența la îngheț-dezgheț repetat este sensibil îmbunătățită prin existența aerului antrenat în beton, *durabilitatea* fiind maximă la un anumit conținut în aer antrenat,

așa cum rezultă schematizat din fig. 4.30 [19]. Dar rezistența la îngheț-dezgheț este influențată mult de „structura porozității", existînd anumite dimensiuni critice ale porilor care îmbunătățesc rezistența la îngheț-dezgheț. Studii în pro-

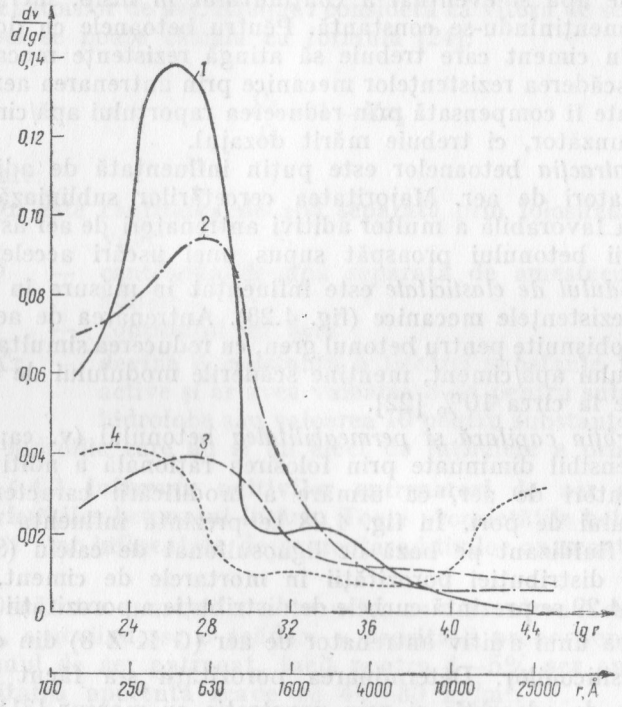


Fig. 4.28. Curbele de distribuție a porozității:
1 — ciment întărit cu 0,25% SSB, *a/c*=0,25; *2* — ciment fără aditiv, *a/c*=0,25; *3* — mortar de ciment cu 0,25% SSB, *a/c*=0,50; *4* — mortar de ciment fără aditiv, *a/c*=0,50.

funzime sînt necesare pentru folosirea rațională a tehnologiei betonului cu aer antrenat.

Rezistența chimică a betoanelor este îmbunătățită, ca urmare a micșorării ascensiunii capilare și a permeabilității. Hidrofobizarea capilarelor împiedică apariția eflorescențelor.

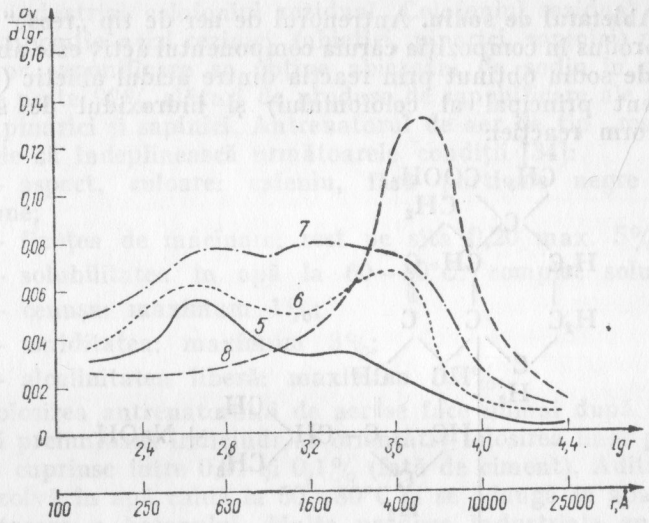


Fig. 4.29. Curbele de distribuție a porozității:
5 — ciment întărit consistența normală fără aditiv; *6* — cu 0,025—0,1% antrenor de aer GKZ8; *7* — 0,1% GKZ8; *8* — 0,5% G.K.Z.8.

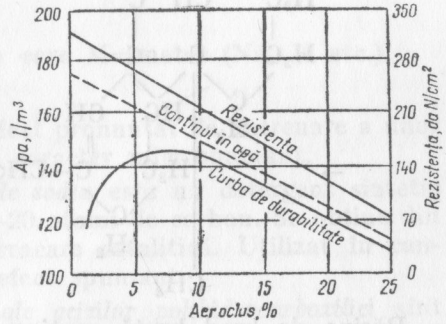
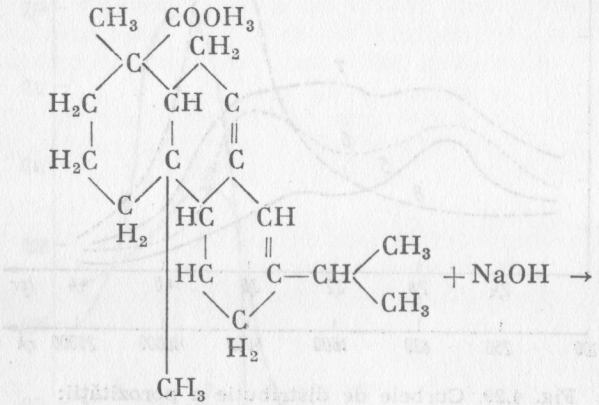
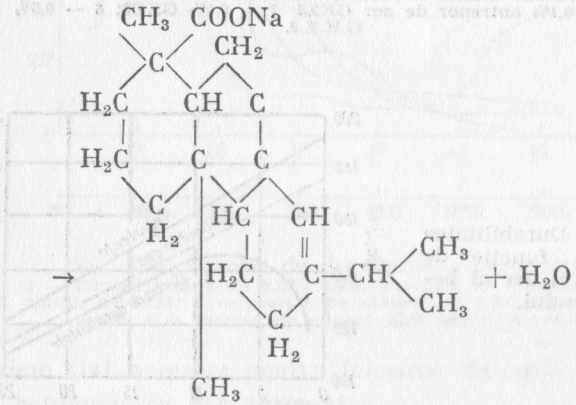


Fig. 4.30. Durabilitatea optimă în funcție de conținutul în aer al betonului.

4.4.5. Substanţe utilizate ca antrenatori de aer

Abietatul de sodiu. Antrenorul de aer de tip „resso" este un produs în compoziţia căruia componentul activ este abietatul de sodiu obţinut prin reacţia dintre acidul abietic (component principal al colofoniului) şi hidroxidul de sodiu conform reacţiei:





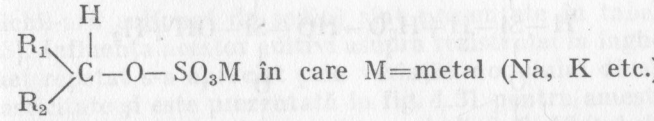
Răşina de brad brută conţine: 30—40% colofoniu solubil în benzină, 15—25% colofoniu rezidual insolubil în benzină şi 4—6% terebentină.

Din răşina de brad se extrage cu benzină colofoniul şi terebentina iar din produsul rămas se extrage cu alcool etilic industrial colofoniul rezidual. Colofoniul rezidual are în compoziţie acizi rezinici (abietici, pinarici, sapinici) prin a căror saponificare se obţine abietatul de sodiu în proporţie peste 92% alături de produse de saponificare ale acizilor pinarici şi sapinici. Antrenatorul de aer de tip „resso" trebuie să îndeplinească următoarele condiţii [34]:

— aspect, culoare: cafeniu, fără particule negre de cărbune;
— fineţea de măcinare: rest pe sita 0,20 max. 5%;
— solubilitatea în apă la 60—80°C: complet solubil;
— cenuşa: maximum 1%;
— umiditatea: maximum 3%;
— alcalinitatea liberă: maximum 0,5%.

Folosirea antrenatorului de aer se face numai după cercetări preliminarii indicîndu-se orientativ folosirea unor procente cuprinse între 0,01 şi 0,1% (faţă de ciment). Aditivul se dizolvă în apă caldă la 50—80°C şi se adaugă în apa de amestecare a betonului. Multe produse industriale antrenatoare de aer fabricate în diferite ţări au component activ abietat de sodiu. Produsele pe bază de abietat de sodiu, utilizate cu proporţii mai mari au şi o acţiune fluidizantă.

Sulfonaţii alcoolilor graşi a căror formulă generală este:



sînt produse variate cu efect pronunţat de antrenare a unor bule de aer şi uneori cu caracter microspumant.

Alchil-aril sulfonatul de sodiu este un detergent sintetic al cărui lanţ conţine 12—20 atomi de carbon. Se obţine din produse petroliere prin cracare catalitică. Utilizat în cantităţi mai mari are un efect spumant.

Săpunurile de sodiu ale acizilor polihidrocarboxilici sînt săpunuri alcaline care au în molecula lor un număr de 12 pînă la 18 atomi de carbon, ca de exemplu stearatul de sodiu: $C_{17}H_{35}COONa$.

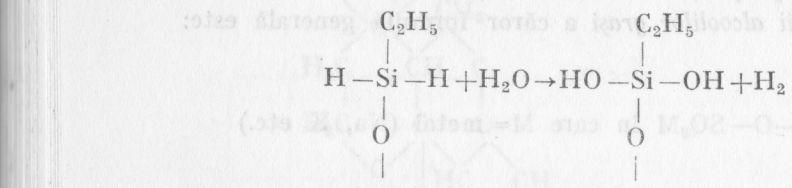
4.5. ADITIVI MICŞTI

Aditivii tensioactivi micşti sînt substanţe care exercită atît o acţiune de fluidizare cît şi de antrenare de aer.

Multe substanţe prin natura lor au o acţiune mixtă (mai ales în funcţie de proporţia utilizată) dar de cele mai multe ori astfel de produse sînt amestecuri de substanţe compatibile, judicios dozate, alcătuite dintr-un component cu acţiune fluidizantă şi un component cu acţiune de antrenare de aer sau cu acţiune microspumantă. Printre substanţele cu acţiune mixtă multe sînt substanţe tensioactive: detergenţi sintetici, produse macromoleculare (polietilenoxizii, polietilenglicolul), unele produse pe bază de lignosulfonat de calciu etc.

Cercetări recente, efectuate în special în U.R.S.S. evidenţiază rezultate mai bune obţinute prin folosirea siliconilor în tehnologia betonului în comparaţie cu aditivi fluidizanţi (SSB) sau antrenatori de aer (Vinsol) [32].

Polihidrosiloxanii sînt produşi de hidroliză ai metil şi etilclorsilanilor. Astfel de compuşi conţin în molecula lor atomi de hidrogen legaţi direct de siliciu. O astfel de legătură este slabă (292 Kjouli/mol) şi se desface în prezenţa ionilor oxidril (tăria legăturii Si-O este 432 Kjouli/mol.):



Produşii rezultaţi sînt nestabili încît policondensează şi formează polimeri pe suprafaţa granulelor de ciment. Utilizarea acestor compuşi măresc lucrabilitatea betoanelor şi permit reducerea raportului apă/ciment cu o creştere importantă a rezistenţelor mecanice în primele 7 zile. Rezistenţa la îngheţ-dezgheţ repetat a betonului cu astfel de produse adăugate în proporţie de 0,05—0,2% a fost considerabil îmbunătăţită mai ales cînd îngheţul se face în apă [33].

Caracteristicele fizico-mecanice ale betoanelor cu aditivii ce manifestă acţiune fluidizantă şi de antrenare a aerului:

SSB (produs sovietic pe bază de lignosulfonat de calciu), LSC (lignosulfonat de calciu produs la Zărneşti), „resso" (produs românesc pe bază de abietat de sodiu), „frioplast" (aditiv fluidizant elveţian) şi cu un amestec de LSC şi AAS

Tabelul 4.8

Nr. amestecului	Dozaj kg/cm³	Aditiv %	Raportul a/c	Tasare cm	Aer %	ϱ_a kg/m³	R_c, daN/cm² 28 zile	R_c, daN/cm² 90 zile
1		SSB 0,2	0,51	0,7	2	2 460	218	275
2	240	Frioplast 0,55	0,51	0,8	4,0	2 452	208	257
3		Resso 0,03	0,51	0,8	3,5	2 454	201	242
4		SSB 0,2	0,49	1,1	5,2	2 379	278	
5	300	Frioplast 0,33	0,50	1,3	6,5	2 392	267	
6		Resso 0,05	0,49	0,9	6	2 388	237	
7	225	SSB 0,2	0,70	1,3	4	3 392	155	170
8		LSC+AAS 0,4	0,63	1,3	5,8	2 350	144	173
9		SSB 0,2	0,58	0,8	4	2 428	216	240
10	275	LSC+AAS 0,40	0,50	1,1	5,1	2 392	268	285
11		SSB 0,2	0,50	1,4	3,2	2 435	297	306
12	325	LSC+AAS 0,4	0,43	1,2	5,1	2 397	295	318

(alchil-aril sulfonat de sodiu) sînt prezentate în tabelul 4.8 [23]. Influenţa acestor aditivi asupra rezistenţei la îngheţ-dezgheţ repetat s-a apreciat prin variaţia modulului dinamic de elasticitate şi este prezentată în fig. 4.31 pentru amestecurile *1—6* şi în fig. 4.32 pentru amestecurile *7*, *8*, *9*, *12* (tabelul 4.8).

Aditivul cu acţiune mixtă experimentat şi utilizat în ţara noastră, produsul „disan" (STAS 8625-70), este un amestec de lignosulfonat de calciu (LSC) şi alchil-aril sulfonat de sodiu (AAS) a cărui acţiune favorabilă asupra rezistenţelor mecanice ale betoanelor rezultă şi din tabelul 4.9 iar influenţa acestui aditiv mixt asupra rezistenţei la îngheţ-dezgheţ repetat a betoanelor cu ciment PZ400, consistenţa plastică rezultă din fig. 4.33.

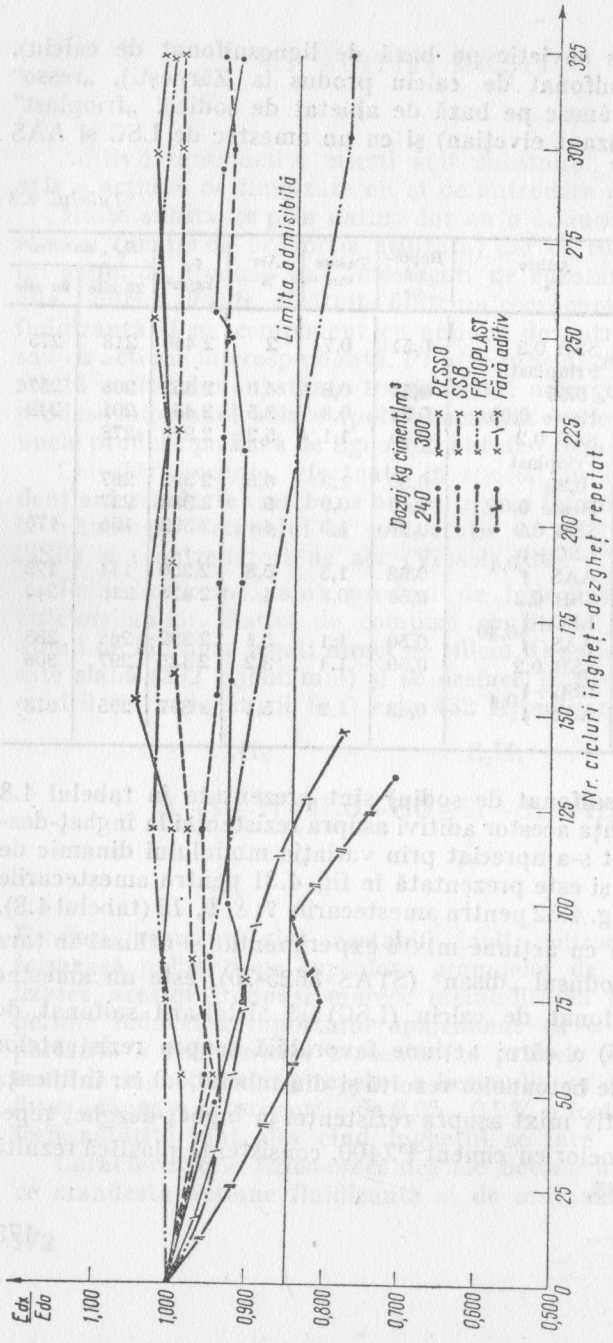


Fig. 4.31. Variația raportului $\frac{Ed_x}{Ed_0}$ a betoanelor cu aditivi supuse la îngheț-dezgheț:

Ed_x=modul de elasticitate dinamic al betonului după x cicluri de îngheț-dezgheț repetat:

Ed_0=modulul de elasticitate dinamic al betonului păstrat în condiții-normale.

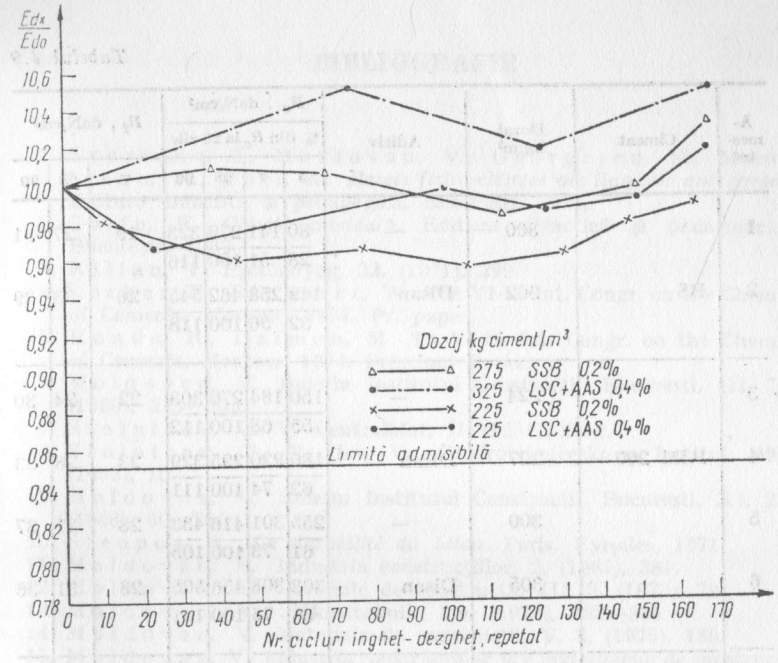


Fig. 4.32. Variația raportului $\frac{Ed_x}{Ed_0}$ a betoanelor cu diferiți aditivi supuse la îngheț-dezgheț:

Ed_x=modulul de elasticitate dinamic al betonului după x cicluri de îngheț-dezgheț repetat;

Ed_0=modulul de elasticitate dinamic al betonului păstrat în condiții normale.

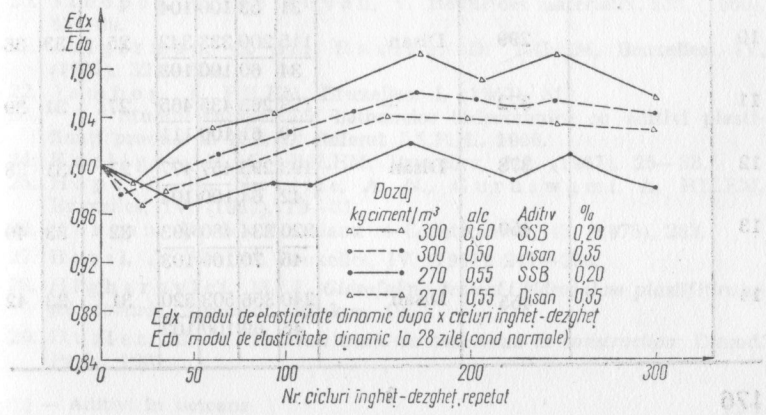


Fig. 4.33. Influența aditivului mixt „disan" asupra rezistenței la îngheț-dezgheț a betoanelor.

Tabelul 4.9

Amestec	Ciment	Dozaj kg/m³	Aditiv	R_c, daN/cm²				R_t, daN/cm²		
				% din R_c la 28 zile						
				3	7	28	90	7	28	90
1		300	—	80	141	279	323	19	27	31
				28	51	100	116			
2	RS	302	Disan	149	258	462	545	26	33	39
				32	56	100	118			
3		224	—	150	184	270	303	22	24	30
				55	68	100	112			
4	RIM 200	227	Disan	180	220	295	329	23	28	33
				62	74	100	111			
5		300	—	255	301	416	433	28	31	37
				61	73	100	105			
6		305	Disan	303	308	456	505	28	31	36
				66	76	100	101			
7		225	—	60	96	200	201	14	20	26
				30	48	100	101			
8		218	Disan	89	142	257	267	14,7	26	28
				35	55	100	105			
9	PZ 400	301	—	99	169	318	334	22	29	35
				31	53	100	104			
10		299	Disan	115	200	333	342	25	33	36
				34	60	100	103			
11		372	—	173	263	435	465	27	31	39
				40	61	100	111			
12		378	Disan	193	293	457	477	27	31	38
				42	64	100	104			
13		450	—	220	334	480	493	32	33	40
				46	70	100	103			
14		455	Disan	240	356	503	520	31	33	42
				46	69	100	102			

BIBLIOGRAFIE

1. Teoreanu, I., Moldovan, V., Georgescu, M., Munteanu, M., Puri, A. *Bazele fizico-chimice ale lianților anorganici* Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
2. Chifu, E. *Chimie coloidală.* Editura didactică și pedagogică, București, 1969.
3. Kilian, I. Epitőanyag, 22, (1971), 299.
4. Locher, F., Richartz, W. The VI-th Int. Congr. on the Chem. of Cements, Moskow, 1974, Pr. paper.
5. Kondo, R., Daimon, M. Th VI-th Int. Congr. on the Chem. of Cements, Moskow, 1974, Principal Paper.
6. Moldovan, V. Buletin Institutul Construcții, București, III, 7, (1960), 235—246.
7. Stolnicov, V. V. Centralblat, II, (1951), 2512.
8. Stolnicov, V. V. Isv. Vs. Ghidrotehniceskovo Institut, 49, (1953), 157.
9. Moldovan, V. Buletin Institutul Construcții, București, XI, 2, (1968), 69—75.
10. Steopoe, A. *La durabilité du beton.* Paris, Eyrolles, 1971.
11. Moldovan, V. Industria construcțiilor, 2, (1967), 381.
12. Moldovan, V. Materiale de construcții, III, 3, (1973), 79.
13. Moldovan, V. Silikattechnik, 8/9, (1972), 282—286.
14. Moldovan, V. Materiale de construcții, V, 3, (1975), 136.
15. Moldovan, V. Industria construcțiilor și a materialelor de construcții, 7, (1967), 115.
16. Cook, H. K., Mielenz, R. C. RILEM, Bruxelles, III—IV, (1967), 131—157.
17. Warris, B. RILEM, Bruxelles, III—IV, (1967), 5—15.
18. Moldovan, V. Teza de doctorat, Inst. Construcții, București, 1962.
19. Venuat, M. *Adjuvants et traitements des Mortiers et betons,* Paris 1971, (citat ACI, 1958).
20. Steopoe, A., Moldovan, V. Revué des materiaux, 535, (1960), 83—89.
21. Jalgerman, C. H., Ravina, D. RILEM, Bruxelles, IV, (1967), 321—352.
22. Jambor, J. RILEM, Bruxelles, I, (1967), 51.
23. * * * Studiul comportării betoanelor hidrotehnice cu aditivi plastifianți produși în R.S.R., Referat I.S.P.H., 1966.
24. Kreijger, P. C. RILEM, Bruxelles, III, (1967), 25—33.
25. Hope, B. B., Neville, A. N., Guruswami, A. RILEM, Bruxelles, IV, (1967), 19—31.
26. Morgan, D. R. Materiaux et Construction, 40, (1975), 283.
27. Bossi, J. RILEM, Bruxelles, IV, (1967), 247—266.
28. Higherovici, M. I. *Gidrofobnii țement i hidrofobno plastifițiruiușcie dobavki,* Stroizdat, Moskva, 1957.
29. Duriez, M. M. *Nouveau traité de materiaux de construction.* Dunod, Paris, 1961.

30. Moldovan, V. Revista Construcţiilor şi a Materialelor de construcţii, 11, (1959), 567—573.
31. Stupacenko, P. P. Intern. Sympoz. on Admixtures, Brussels, IV, (1967), 97—103.
32. Moskvin, V. M. Intern. Sympoz, on Admixtures, Brussels, IV, (1967), 73—83.
33. Desov, A. E. Intern. Sympoz, on Admixtures, Brussels, IV, (1967), 85—93.
34. Trust de Construcţii, Tg. Mureş, Buletin Documentar, 1, Construcţii, Instalaţii Montaj, 1958.

5. ADITIVI CARE ÎMBUNĂTĂŢESC GRADUL DE IMPERMEABILITATE AL BETONULUI

5.1. DEFINIŢIE. UTILIZĂRI

Aditivii din această categorie sînt produse care îmbunătăţesc gradul de impermeabilitate al betonului întărit, prin:

— micşorarea pătrunderii apei în beton cînd apa este sub presiune — reduc permeabilitatea sub presiune a betonului;

— micşorează capacitatea de sorbţie a apei în beton prin fenomene de capilaritate — reduc ascensiunea capilară.

În literatura de specialitate uneori astfel de aditivi se mai numesc şi „*impermeabilizanţi*", cum impermeabilizanţi sînt denumite şi produsele care îmbunătăţesc gradul de impermeabilitate al betonului prin modificarea *structurii suprafeţei* lui (silicatizare, fluatare) sau prin *acoperirea suprafeţei* cu substanţe ca: parafine, ceruri, uleiuri, polimeri organici, siliconi etc.

Dacă şi în cazul altor categorii de aditivi am subliniat că ei îmbunătăţesc calităţile unui beton bun în cazul de faţă cu atît mai mult betonul supus acţiunii apei, trebuie să fie el însuşi capabil să se opună trecerii apei, aditivii introduşi în beton mărind gradul de impermeabilitate.

Aditivii din această categorie se utilizează în betoane hidrotehnice pentru: baraje, diguri, tuneluri, cheiuri, bazine, canale, piscine, rezervoare, silozuri, stîlpi şi pereţi ai fundaţiilor, tuburi pentru transportul lichidelor. Se utilizează, de asemenea, în mortare impermeabile: şape (terase, pardoseli

industriale, depozite pentru lichide), tencuieli impermeabile etc. Betonul utilizat în medii agresive (gazoase sau lichide) trebuie să îndeplinească şi condiţii de impermeabilitate cerute de condiţiile de exploatare.

5.2. PĂTRUNDEREA APEI ÎN BETON

Permeabilitatea betonului depinde de permeabilitatea cimentului întărit, de porozitatea şi permeabilitatea agregatelor, de adeziunea cimentului cu agregatele.

Apa pătrunde în beton pe diferite căi:

— presiune hidraulică;
— sorbţie capilară;
— difuziune a vaporilor;
— presiune osmotică.

5.2.1. Pătrunderea apei sub presiune, în beton

Ca măsură a permeabilităţii mediilor filtrante faţă de lichide poate servi *coeficientul de permeabilitate* K dat de expresia:

$$K = \frac{Q}{S\frac{H}{h}t} = \frac{Qh}{SHt} \qquad (5.1)$$

în care:

Q este cantitatea de lichid filtrat, în cm^3;
t — timpul, în ore;
S — suprafaţa prin care trece lichidul, în cm^2;
H — presiunea lichidului, în cm (1at=10 m·H_2O);
$\frac{H}{h}$ — gradientul de presiune hidraulică, sau pierderea de presiune pe unitatea de lungime h parcursă şi se notează cu i.

Relaţia (5.1) se poate scrie sub forma:

$$\frac{Q}{St} = K\frac{H}{h}, \quad q = K\frac{H}{h}, \quad v = Ki \qquad (5.2)$$

unde q este debitul, care raportat la suprafaţa normală pe direcţia fluxului devine viteza v de circulaţie a fluidului.

Coeficientul de permeabilitate K depinde în principal de structura materialului (caracteristicile porozităţii) şi de viscozitatea fluidului. El are dimensiunile unei viteze (i este adimensional) şi se exprimă în cm/s.

Aprecierea permeabilităţii betonului prin coeficientul de permeabilitate calculat cu legea lui Darcy [relaţia (5.2)] nu este întrutotul reală întrucît betonul *nu este un mediu omogen şi izotrop* şi, mai mult, structura betonului este *evolutivă*, porozitatea schimbîndu-se în timp şi în diferite condiţii de încercare. Volumul, dimensiunea şi continuitatea porilor capilari scade în timp, iar volumul porilor de gel (impermeabili) creşte. Discontinuitatea porilor capilari (întreruperea sau umplerea lor) depinde de raportul apă/ciment, condiţiile de păstrare şi timp [1].

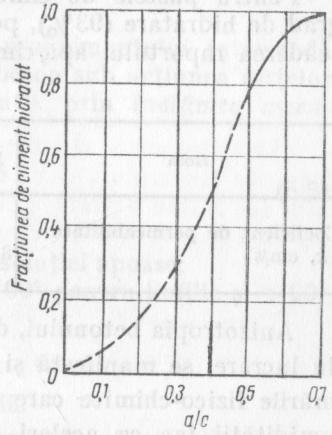


Fig. 5.1. Relaţia între raport a/c şi fracţiunea de ciment hidratat pentru întreruperea continuităţii capilarelor în pasta de ciment.

Relaţia între gradul de hidratare al cimentului portland şi raportul a/c de la care capilarele nu mai sînt continue este dată în fig. 5.1 [2]. Rezultă că pentru raporturi a/c mai mari

de 0,7, chiar la o hidratare completă, nu se mai întrerup capilarele. O astfel de valoare a raportului *a/c* poate fi mai mare sau mai mică funcție de natura cimentului. Timpul cerut pentru ca cimentul să ajungă la maturitatea necesară (o hidratare cît mai complectă) depinde de natura cimentului și în mare măsură de finețea de măcinare; valori aproximative ale lui K pentru pasta de ciment sînt date în tabelul 5.1 [3].

Tabelul 5.1

Timp zile	proaspăt	5	6	8	13	24	final
Coeficient de permeabilitate, k cm/s	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-11}$

În tabelul 5.2 se dau valorile coeficientului de permeabilitate pentru roci utilizate ca agregate în betoane.

Pentru pastele de ciment portland întărite, cu același grad de hidratare (93%), permeabilitatea scade [4] odată cu scăderea raportului apă/ciment (fig. 5.2).

Tabelul 5.2

Roca	Marmură	Calcar	Granit	Gresie silicioasă
Coeficient de permeabilitate k, cm/s	$8{,}0 \cdot 10^{-11}$	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$	$7{,}5 \cdot 10^{-10}$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$

Anizotropia betonului, determinată și de modul de punere în lucrare, se manifestă și asupra permeabilității. Transformările fizico-chimice care se produc în beton sub acțiunea umidității fac ca același beton să se comporte diferit în elemente de grosime diferită, iar aprecierea permeabilității betonului să fie influențată de metoda utilizată pentru măsurarea ei. Unele metode determină *adîncimea de pătrundere*

a apei sub presiune, altele se bazează pe măsurarea apei care curge prin beton în anumite condiții — *metode bazate pe curgere* — sau pe măsurarea *difuziunii* apei în beton.

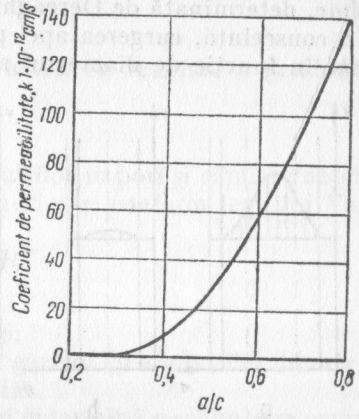


Fig. 5.2. Dependența coeficientului de permeabilitate de raportul apă/ciment.

5.2.2. Sorbția capilară

Prezența capilarelor în structura cimentului întărit dă posibilitatea apei să pătrundă în beton sub acțiunea forțelor capilare fenomen apreciat cantitativ prin *înălțimea ascensiunii capilare* dată de formula:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r \rho g}, \qquad (5.3)$$

în care:

γ este tensiunea superficială a soluției apoase;
θ — unghiul de umezire ($\theta < 90°$ pentru liofilie și $> 90°$ pentru liofobie);
r — raza capilarului;
ρ — densitatea lichidului;
g — accelerația gravitațională.

Din formula (5.3) rezultă că micșorarea tensiunii superficiale, hidrofobizarea pereților capilarelor sau întreruperea lor prin bule de aer, sînt măsuri eficiente pentru micșorarea ascensiunii capilare.

5.2.3. Difuziunea vaporilor de apă. Distilare izotermă

Apa este adsorbită la suprafaţa particulelor de ciment prin forţe puternice de adsorbţie formînd straturi cu o grosime, determinată de Dereaghin, de aproximativ 0,15 μm [5]. În consecinţă, curgerea apei prin pori se face cu viteze diferite în funcţie de diametrul acestora (fig. 5.3), iar capilarele

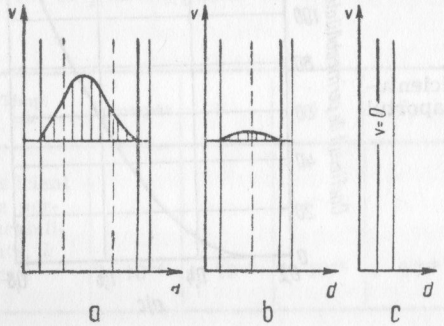


Fig. 5.3. Curgerea apei prin pori cu diametre diferite: pereţii capilarei — limita stratului fix — — — limita stratului difuz.

cu diametrul mai mic de 0,3 μm se comportă faţă de apa lichidă ca o *capilară înfundată* (fig. 5.3, *c*). Ţinînd seamă că şi stratul difuz de apă are o viscozitate mai mare decît apa liberă *„neorientată"*, va opune şi el o rezistenţă trecerii lichidului astfel încît capilarele cu diametru mai mic de 0,5—1 μm lasă să treacă apa numai la presiuni mari şi cu o viteză mică, în acest caz curgerea fiind vîscoasă.

Dar apa poate străbate betonul şi prin capilare mult mai înguste (exemplu chiar prin porozitatea de gel). Dacă porii fini (cu forme variate) sînt umpluţi numai parţial cu soluţia apoasă (fig. 5.4), sub acţiunea presiunii, meniscurile vor avea

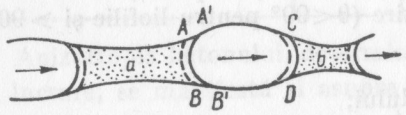


Fig. 5.4. Difuziunea vaporilor prin distilare izotermă.

curburi diferite deci presiuni capilare diferite şi tensiuni de vapori cu atît mai mari cu cît este mai mare raza de curbură a suprafeţei. În fig. 5.4 meniscul AB din zona a devenind mai mare $A'B'$ va condensa în b începînd de la meniscul CD

şi aşa mai departe. Acest fenomen se produce la temperatură constantă şi se numeşte *distilare izotermă* prin condensare capilară.

5.2.4. Pătrunderea apei în beton ca rezultat a presiunii osmotice

Creşterea concentraţiilor soluţiilor în pori şi capilare determină o creştere a presiunii osmotice π conform legii lui Van Hoff:

$$\pi = cRT$$

în care:

c este concentraţia soluţiei;
R — constanta generală a gazelor (şi a soluţiilor diluate);
T — temperatura absolută.

Orice variaţie a concentraţiei determină o schimbare corespunzătoare a presiunii osmotice. Variaţia concentraţiei soluţiei existentă într-un solid poros şi permeabil determină difuziunea exprimată prin legea lui Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -DS\left(\frac{dc}{dx}\right)_t \qquad (5.4)$$

în care:

$\frac{dn}{dt}$ reprezintă numărul de particule care difuzează în timpul t
S — suprafaţa de difuziune;
dc/dx — gradientul de concentraţie;
D — coeficientul de difuziune.

Din formula (5.4) rezultă că pătrunderea soluţiilor în beton sub influenţa presiunii osmotice depinde de gradientul de concentraţie şi de structura poroasă a materialului apreciată prin coeficientul de difuziune.

Ţinînd seamă de micşorarea volumului ocupat de soluţie în beton presiunea osmotică creşte considerabil odată cu desfăşurarea proceselor de hidratare. Orice variaţie locală a concentraţiei provoacă variaţii mari ale presiunii osmotice şi ca urmare a difuziei soluţiei apoase.

5.3. REALIZAREA UNUI BETON CU UN GRAD DE IMPERMEABILITATE RIDICAT

Compactitatea betonului, natura și distribuția porilor existenți sînt factori hotărîtori ai impermeabilității betonului de ciment și se pot dirija prin factori de compoziție și tehnologici.

— Alegerea cimenturilor cu o mare finețe de măcinare și un dozaj optim este o primă condiție necesară sporirii impermeabilității. Dozajele mari măresc impermeabilitatea cu condiția împiedecării fisurării.

— Agregatele să fie curate, sănătoase cu o compoziție granulometrică bine aleasă și respectată. Conținutul în particule fine are un deosebit rol în realizarea compactității betonului, prin optimizarea granulozității. O substituire a cimentului cu particule fine inerte nu poate mări impermeabilitatea unui beton cu granulozitate judicioasă.

— Cantitatea de apă și raportul apă/ciment trebuie alese în funcție de compoziție și de mijloacele de compactare. Orice abatere de la *structura compactă* a betonului anulează alte măsuri bine folosite.

— Păstrarea betonului bine compactat trebuie să asigure hidratarea cît mai completă și evitarea fisurării. Orice uscare prematură a unui beton bine alcătuit determină un grad de impermeabilitate mai scăzut decît a unui beton obișnuit păstrat mult timp în apă sau în umiditate.

5.4. SUBSTANȚE ȘI PRODUSE UTILIZATE CA ADITIVI CARE MĂRESC GRADUL DE IMPERMEABILITATE AL BETONULUI

Folosirea aditivilor este un mijloc eficient de obținere a betoanelor cu un grad ridicat de impermeabilitate fără a dăuna altor proprietăți (rezistențe mecanice, stabilitate dimensională etc.). O clasificare și o descriere după mecanismul lor de acțiune permite diferențierea lor în mai multe grupe.

5.4.1. Pulberi minerale cu activitate chimică sau cu proprietăți coloide

Pulberile minerale inerte se pot utiliza doar pentru a corecta granulozitatea agregatelor fine, iar cînd sînt bine dozate nu influențează necesarul de apă pentru același dozaj. Dacă crește necesarul de apă trebuie mărit și dozajul în ciment pentru a nu dăuna permeabilității. Influența lor este bună în special în betonul cu dozaj redus de ciment.

Pulberile minerale silicioase care reacționează chimic măresc impermeabilitatea betonului prin legarea $Ca(OH)_2$ sub forma hidrosilicaților de calciu cu bazicitate scăzută care au și foarte bune proprietăți liante. Scăderea bazicității cimentului sporește rezistența chimică la sulfați a betonului. Astfel de materiale sînt: puzzolanele cu raportul SiO_2/Al_2O_3 ridicat, diatomita, șistoff etc. Pentru a îmbunătăți gradul de impermeabilitate trebuie ca astfel de adaosuri, dozate în proporții sub 10%, să nu mărească necesarul de apă. Comportarea lor este bună în betoane păstrate permanent în condiții umede.

Pulberile minerale cu proprietăți coloide măresc impermeabilitatea prin umflarea lor în prezența apei, proprietate caracteristică gelurilor. În acest scop se utilizează: argila bentonitică (1—3%), calcar fin măcinat sau precipitat, silice coloidă, trasgel. Îmbunătățirea gradului de impermeabilitate, pe această cale nu înseamnă creșterea rezistențelor mecanice, [7] dar rezistența la acțiuni agresive chimice este îmbunătățită.

5.4.2. Aditivi care îmbunătățesc gradul de impermeabilitate prin produsele coloide rezultate în urma reacțiilor chimice

Aditivii din această grupă sînt substanțe care în urma reacțiilor chimice cu produsele de hidratare ale cimentului formează compuși cu proprietăți coloide, măresc gradul de impermeabilitate al betonului prin formarea unui volum mai mare de produse de hidratare dar mai ales prin colmatarea

golurilor, a fisurilor din beton. Au fost cercetate în acest scop sărurile de fier, de aluminiu, acidul oxalic etc.

Săruri de fier. Clorura ferică $FeCl_3$, sulfatul feric $Fe_2(SO_4)_3$, azotatul de fier $Fe(NO_3)_3$, sînt săruri puternic hidrolizabile cu formarea unor soluții acide cu o mare reactivitate în faza inițială, ceea ce le face proprii a fi utilizate ca acceleratori de întărire, sau în proporții mai mari sînt acceleratori de priză și întărire (v. cap. 3.). Sărurile de fier reacționează cu $Ca(OH)_2$ cu formare de hidroxid de fier $Fe(OH)_3$ și hidroferiți de calciu:

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 = 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 = 3CaSO_4 + 2Fe(OH)_3$$

$$2Fe(NO_3)_3 + 3Ca(OH)_2 = 3Ca(NO_3)_2 + 2Fe(OH)_3$$

Hidroxidul de fier $Fe(OH)_3$, este un precipitat coloid care colmatează porii, capilarele și fisurile din beton favorizînd formarea unor structuri compacte și rezistente chimic [8]. La un *p*H ridicat, o parte din hidroxidul feric, care este un oxid feric hidratat cu formula $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, este transformat în hidroferiți de calciu încît reacția sărurilor de fier cu ionii de calciu din ciment este scrisă de unii autori sub forma [9]:

$$Ca^{2+} + 2Fe^{3+} + 8HO^- \rightarrow Ca(FeO_2)_2 \cdot nH_2O + (4-n) \cdot H_2O$$

$$3Ca^{2+} + 2Fe^{2+} + 12HO^- \rightarrow 3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$$

Feriții de calciu au un caracter coloid și măresc gradul de impermeabilitate al betonului. O parte din ionii Fe^{3+} intră în complecși de tipul $3CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ sau $3CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot 6H_2O)$. Sărurile de calciu rezultate: $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, sînt acceleratori de întărire (§. 3.6).

Sărurile de fier au determinat o creștere a rezistențelor mecanice ale mortarelor (1:2) din cimenturi portland diferite, atît la vîrste timpurii cît și la 28 de zile, așa cum rezultă din tabelul 5.3 [9]. Influența lor asupra sporirii rezistențelor mecanice este în ordinea: $FeCl_3 > Fe(NO_3)_3 > Fe_2(SO_4)_3$. Toate substanțele experimentate au mărit gradul de impermeabilitate al mortarelor (tabelul 5.4). Ținînd seamă că $FeCl_3$ corodează oțelul, $Fe(SO_4)_3$ este mai puțin corosiv iar $Fe(NO_3)_3$ este pasivant, autorii [9] recomandă folosirea sulfatului de fier ca accelerator de priză și întărire în tehnologia mortarelor

Tabelul 5.3

Aditiv	greutatea %	Ciment CP_2 Întărire normală 1 zi	Ciment CP_2 Întărire normală 28 zile	Umed	Ciment CP_2 Întărire normală 1 zi	Ciment CP_2 Întărire normală 28 zile	Umed
0	—	100	100	100	100	100	100
$Fe(NO_3)_3$ + ciment	3 2,6	144	112	111	122	115	—
$Fe(NO_3)_3$ + ciment	6 2,8	144	—	95	140	136	102
$Fe_2(SO_4)_3$ + ciment	2 2,5	112	130	135	155	119	121
$Fe(NO_3)_3$	3	131	117	130	144	127	100
$Fe(NO_3)_3$	6	133	124	144	133	146	120
$Fe_2(SO_4)_3$	2	—	—	119	92	119	—
$FeCl_3$	3	162	146	136	200	156	125

și betoanelor injectate, în lucrări de oprire a infiltrațiilor de apă și în lucrări de consolidare. Produsele de hidratare ca: hidroxidul de fier, hidroferiții de calciu, prin caracterul lor chimic-coloid, determină o mărire de volum importantă în

Tabelul 5.4

Aditiv	greutate %	Permeabilitate la gaz, $g \cdot 10^2 \frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot at.}$
0	—	5,3
$Fe(NO_3)_3$	3	1,5
$Fe(NO_3)_3 + CaO$	3+1,32	1,3
$Fe(NO_3)_3$	6	0,5
$Fe(NO_3)_3 + CaO$	6+2,4	0,2
$Fe_2(SO_4)_3$	2	1,8
$Fe_2(SO_4)_3 + CaO$	2+1,2	1,6

medii umede şi o contracţie însemnată în mediu uscat. Îmbunătăţirea sensibilă a impermeabilităţii betonului şi micşorarea ascensiunii capilare prin folosirea clorurii ferice este constatată şi de Mihail [10].

Săruri de aluminiu. Clorura de aluminiu $AlCl_3$, sulfatul de aluminiu $Al_2(SO_4)_3$, alaunul $KAl(SO_4)_2$, exercită, de asemenea, efecte de accelerare a întăririi şi de îmbunătăţire a gradului de impermeabilitate al betonului [9, 11]. Diferenţa în comportarea sărurilor de aluminiu este însă mai mare întrucît hidroxidul de aluminiu care rezultă din reacţiile chimice cu $Ca(OH)_2$ se dizolvă la un $pH \geqslant 7{,}5$, iar la $pH = 11$ $Al(OH)_3$ este transformat în hidroaluminat de calciu.

Acidul oxalic, fluosilicaţii (de aluminiu şi magneziu). Astfel de substanţe se utilizează, de asemenea, cu eficienţă în compoziţia betonului pentru mărirea gradului de impermeabilitate [11] acţiunea lor bazîndu-se pe formarea unor substanţe colmatante prin reacţie cu $Ca(OH)_2$.

5.4.3. Aditivi tensioactivi

Aditivii fluidizanţi (§ 4.3) reduc raportul apă/ciment, modifică structura cimentului întărit, dimensiunea porilor şi distribuţia lor (v. fig. 4.28), cu consecinţe favorabile în creşterea însemnată a gradului de impermeabilitate al betonului.

Aditivii antrenatori de aer (§. 4.4), bine aleşi şi utilizaţi, pot creea o porozitate favorabilă impermeabilităţii betonului, iar utilizarea lor este un mijloc eficient folosit în acest scop. În cazul folosirii unor pulberi minerale sau reziduuri industriale (cenuşă de termocentrală, zguri etc.) în compoziţia betonului, antrenarea unui procent de aer suplimentar contribuie la întreruperea sistemului de capilare, mai amplificat în cazul acestor compoziţii, cu consecinţe asupra impermeabilităţii şi a rezistenţei la îngheţ-dezgheţ repetat.

Aditivii tensioactivi hidrofobizanţi pot contribui mult la micşorarea ascensiunii capilare. Unele substanţe din această categorie sînt săpunuri alcaline solubile în apă sau sînt emulsii ale unor componenţi saponificabili din diferite grăsimi, uleiuri, ceruri, răşini. Astfel de produse introduse în beton se

chemosorb la suprafaţa particulelor liante, reacţionînd cu ionii de calciu şi formînd săruri de calciu insolubile care hidrofobizează cimentul. Alte produse hidrofobe prin natura lor (săpunuri de calciu ale acizilor graşi, stearina, bitum etc), introduse în ciment sub formă de dispersii apoase nu reacţionează chimic, dar hidrofobizează cimentul în urma adsorbţiei lor la suprafaţa particulelor solide. Astfel de substanţe se numesc *hidrofuge*. Capacitatea de antrenare a aerului şi de structurare a sistemului este diferită pentru aceste substanţe în comparaţie cu aditivii hidrofobizanţi. Dintre aditivii hidrofobizanţi şi hidrofugi se utilizează, în scopul micşorării ascensiunii capilare, substanţe variate.

— Săruri ale acizilor graşi: stearaţi (derivaţi de la acidul stearic-acid gras saturat cu C_{18}), oleaţi (derivaţi ai acidului oleic — acid gras nesaturat cu C_{18}.), lauriaţi (derivaţi ai acidului lauric — acid gras saturat în C_{12}) sau amestecuri tehnice de acid stearic, palmitic, oleic.

— Acizii naftenici (acizi corespunzători formulei $C_nH_{2n-1}COOH$ cu $n = 8 \ldots 13$), ca şi acizii răşinoşi şi derivaţi (abietatul de sodiu), şi alte produse.

La folosirea acestor substanţe în beton ele produc şi o antrenare de aer, astfel că trebuie utilizate numai după cercetări prealabile privind influenţa lor asupra aerului antrenat, şi asupra variaţiei celorlalte proprietăţi ale betonului.

Produsele comerciale conţin de regulă un amestec de substanţe compatibile bine alese. Astfel se folosesc emulsii apoase de acizi alifatici cu săpunuri de calciu dispersate şi cu acid silicic activ, amestecuri de acid oleic saponificat şi cazeină dizolvată în soluţie de hidroxid de sodiu, emulsii conţinînd săpunuri alcaline şi silicat de sodiu etc. [11, 12, 13, 14].

5.4.4. Substanţe macromoleculare organice şi mixte

Influenţa polimerilor organici asupra proprietăţilor betonului va fi descrisă în cap. 7 considerînd că utilizarea principală a acestor produse este în betonul supus şi acţiunilor agresive chimice. Polimerii organici *introduşi în masa betonului* (§ 7.2.2) ca dispersii apoase de polimeri sau monomeri

pot îmbunătăți în mare măsură gradul de impermeabilitate al acestuia. Polimerii și monomerii se utilizează în scopul impermeabilizării betonului și prin *impregnarea* betonului întărit (§ 7.3).

BIBLIOGRAFIE

1. Nicolau, V., Abramovici, S., Enescu, Ș., Mihail, N., Stănculescu, G., Zvibel, R. *Introducere în teoria betonului.* Editura de stat pentru arhitectură și construcții, București, 1954.
2. Powers, T. C. J. of P.C.A., 2, (1959).
3. Liberra, G. Intern. Symp. on Admixtures Brussel, IV, (1967), 141—163.
4. Krokosky, E. M. Materiaux et Construction, 17, (1970), 313.
5. Sufrin, I. Izolațiile în construcții. Editura tehnică, București, 1956.
6. Moldovan, V. Buletin Inst. Politehnic, București, XIX 1/2 (1957), 128.
7. Moldovan, V. Teza de doctorat, Institut Construcții, București, 1962.
8. Moldovan, V. Materiale de construcții, II, 2, (1972), 2.
9. Rosenberg, T., Ratinov, V. B. Intern. Symp. on Admixtures, Brussels, III/IV, (1967), 171—179.
10. Mihail, N. *Întărirea accelerată a betoanelor.* Editura tehnică, București, 1972.
11. Kleinlogel, A. *Einflüsse auf Beton und Stahlbeton,* Editura Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, 1960.
12. Vavrin, F. The VI-th Intern. Congr. on the Chemesty of Cements, Moskow, 1974.
13. Higherovici, M. I. *Ghidrofobnii țement,* Stroizdat, Moskva, 1957.
14. * * * Guide for use of Admixtures in Concrete, New York, 1971.

6. ADITIVI ANTIGEL

6.1. DEFINIȚIE. UTILIZĂRI

Aditivii antigel sînt produse care adăugate la prepararea mortarelor și betoanelor coboară sensibil temperatura de îngheț a apei din astfel de amestecuri, favorizînd procesele de hidratare ale liantului la temperaturi scăzute.

Principalele utilizări sînt legate de lucrările de betonare pe timp rece, aditivii antigel introducîndu-se în compoziția mortarelor sau în betonul folosit în prefabricate sau turnat monolit, în momentul preparării amestecurilor.

În funcție de temperatura de lucru, de cerințele puse betonului și de natura lucrării, folosirea aditivilor antigel în compoziția betoanelor poate fi o metodă mai economică și mai simplă decît alte metode folosite în acest scop: încălzirea artificială a betonului, metoda conservării căldurii (termos) sau utilizarea spațiilor de protecție închise și încălzite.

Utilizarea aditivilor antigel pe timp foarte rece nu înlătură celelalte măsuri ce trebuie luate pentru betonarea pe timp friguros.

6.2. ÎNTĂRIREA BETONULUI LA TEMPERATURI SCĂZUTE

6.2.1. Influența temperaturilor scăzute asupra hidratării cimentului

Temperaturile scăzute și pozitive (0 . . . +5°C) influențează viteza de hidratare, natura și morfologia produselor, cu consecințe asupra proprietăților mecanice. Încetinirea

reacțiilor chimice de hidratare la scăderea temperaturii este reprezentată, într-o formă generală, prin ecuația (1.2).

Prin scăderea temperaturii crește solubilitatea $Ca(OH)_2$ (tabelul 1.6) și solubilitatea $CaSO_4$. Creșterea solubilității $Ca(OH)_2$ micșorează solubilizarea ghipsului (fig. 1.20) și creează condițiile unei suprasaturări în $Ca(OH)_2$ cu consecințe asupra vitezei de cristalizare, a naturii produselor de hidratare, a morfologiei lor și a proprietăților fizico-mecanice.

Produsele de hidratare formate în condiții de temperaturi scăzute și pozitive se caracterizează printr-un grad de dispersie mai ridicat, iar pastele întărite au o porozitate mai fină așa cum am constatat în determinarea suprafeței specifice a porilor prin metoda adsorbției de azot în paste cu raport apă/ciment de 0,40, întărite la 3°C și 20°C. [1]. Microfotografiile la microscopul electronic făcute asupra suspensiilor (fig. 6.1 și 6.2) și asupra pastelor întărite (fig. 6.3 și 6.4) arată, de asemenea, structura mai fină a produselor de hidratare în condițiile întăririi la 3°C față de 20°C. Pro-

Fig. 6.1. Produse de hidratare ale $3CaO \cdot SiO_2$ la 20°C, 20 000×.

Fig. 6.2. Produse de hidratare ale $3CaO \cdot SiO_2$ la 3...5°C, 20 000×.

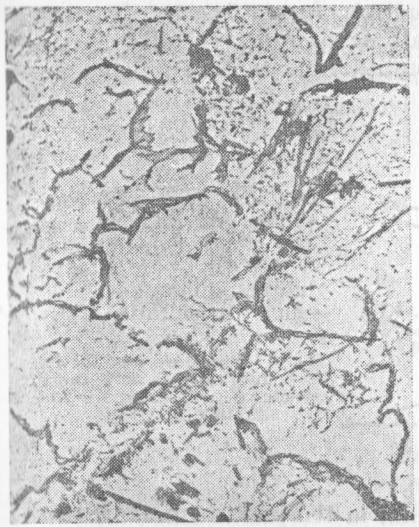


Fig. 6.3. Structura pastelor de ciment întărite la 20°C, 30 zile, 5 000×. (a/c=0,30).

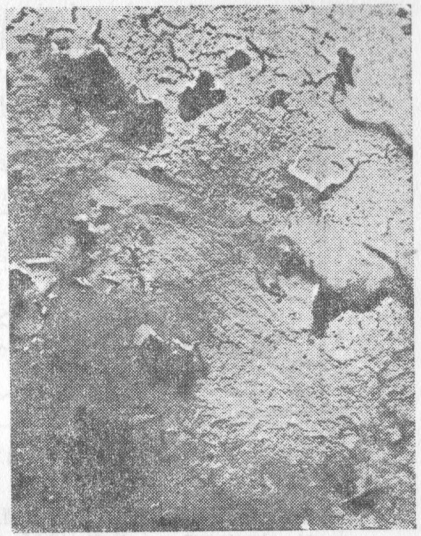


Fig. 6.4. Structura pastelor de ciment întărite la 3...5°C, 30 zile, 5 000×. (a/c=0,30).

prietățile mecanice finale ale betoanelor întărite la temperaturi scăzute și pozitive sînt îmbunătățite atît datorită morfologiei produselor (§. 2.1.4), cît și defectelor mai puțin numeroase la nivelul microstructurii și a macrostructurii [2].

Calcule termodinamice efectuate de Petrosian arată că la temperaturi scăzute este favorizată formarea hidrosilicaților de calciu de tip tobermoritic ceea ce înseamnă că temperaturi diferite determină apariția unor hidrosilicați cu grad de cristalinitate diferit în proporții diferite.

Hidratarea aluminaților de calciu în prezența ghipsului la temperaturi scăzute este influențată în sensul favorizării formării hidrosulfoaluminatului de calciu trisulfatic a cărei stabilitate crește considerabil în condițiile temperaturilor joase așa cum rezultă din fig. 6.5 [3].

La temperaturile negative cînd apa îngheață se produce o afînare a structurii betonului (§ 6.2.2), o diminuare a aderiunii cimentului cu agregatele și a betonului cu armătura (mai ales în cazul armăturii orizontale). Dacă înghețul in-

tervine în timpul prizei structura formată este distrusă ireversibil iar rezistențele finale scad mult. Rezultă că pe timp rece trebuie asigurate condițiile existenței fazei lichide în beton fără apariția gheții.

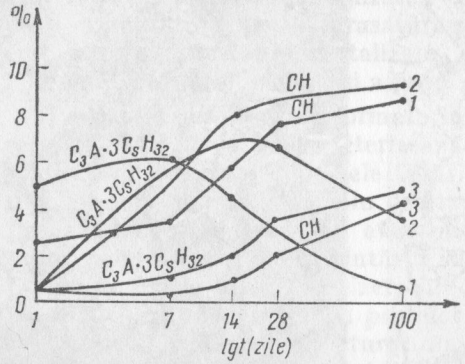


Fig. 6.5. Influența condițiilor de întărire asupra cineticii de formare a $Ca(OH)_2$ — (CH) și a hidroaluminatului de calciu trisulfatic. $C_3A \cdot 3Cs \cdot H_{32}$:
1 — hidratare la 20°C; 2 — hidratare la 20°C după o răcire prealabilă; 3 — hidratare la —20°C.

Întrucît hidratarea cimentului la temperaturi scăzute are particularități cu influențe asupra proprietăților mortarelor și betoanelor, cercetarea influenței aditivilor antigel se efectuează prin prepararea betoanelor la temperatura de +5°C, menținerea lor la —5°C timp de 3 zile sau 7 zile și păstrarea apoi în continuare la +5°C pînă la 28 zile sau mai mult (v. cap. 11), pînă la încercare.

6.2.2. Procesul de formare a gheții și fenomene însoțitoare

Prin scăderea temperaturii volumul specific al apei și viscozitatea scad, iar la 0°C apa se transformă în gheață cu o mărire de volum de aproximativ 9%.

Procesul de formare a gheții în piatra de ciment și în beton are anumite particularități determinate de porozitatea betonului și de compoziția fazei lichide. Temperatura de îngheț a apei în tuburi (capilare) depinde de diametrul acestora așa cum rezultă din fig. 6.6 [4]. În cazul betonului proaspăt preparat cu ciment a cărui suprafață specifică este de 2 500—5 000 cm^2/g, porozitatea caracteristică corespunde unor pori cu raza de aproximativ 1 000 Å, ceea ce înseamnă că apa îngheață la —2, —3°C.

În cazul hidratării cimentului, pe măsură ce reacțiile continuă, se schimbă structura betonului și diametrul capilarelor încît apa îngheață tot mai greu datorită adsorbției ei la suprafața produselor de hidratare.

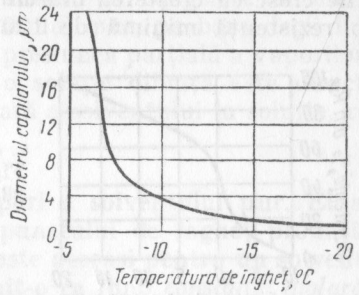


Fig. 6.6. Temperatura limită de subrăcire a apei în tuburi de diferite diametre.

Se consideră că la transformarea apei libere în gheață apar 15% legături de hidrogen suplimentare și un efect termic de 6 kjouli/mol cu o mărire de volum de aproximativ 9% și o presiune în jur de 2 000 daN/cm^2. La trecerea apei adsorbite, în apa liberă apar 85% legături de hidrogen și un efect termic de 41 kjouli/mol cu o mărire de volum de două ori. Deci o moleculă gram de apă adsorbită ca să treacă în gheață este asociată de un efect termic de 47,5 kjouli/mol [3].

Rezultă că apa trece în gheață la temperaturi diferite funcție de intensitatea legăturilor de adsorbție. Astfel după Powers [5] în pasta de ciment la —4°C trece în gheață cam 60% din apă, la —12°C cam 80% iar la —30°C mai rămîne 1 . . . 2% apă neînghețată. După alți autori apa din gelurile de hidrosilicați de calciu nu îngheață complet nici la temperaturi sub —50°C [6]. Rezultă că gradul de saturare critic al betonului depinde de temperatura de îngheț fapt confirmat de determinări practice făcute pe beton compact cu raportul apă/ciment de 0,48, rezultatele fiind prezentate în tabelul 6.1 [4]. Timpul necesar pentru menținerea betonului pînă

Tabelul 6.1

Grad critic de saturare	90	85	80	75	70	65
Temperatura de îngheț, °C	—10	—20	—30	—40	—50	—60

la îngheț depinde de condițiile de dezvoltare a structurii de rezistență, de temperatura de îngheț și de viteza de răcire. Normele existente la noi în țară prevăd pentru înghețul timpuriu rezistența minimă a betonului de 50 daN/cm² (valorile cresc cu creșterea mărcii betonului) iar pentru decofrare o rezistență minimă de 120 daN/cm² [7].

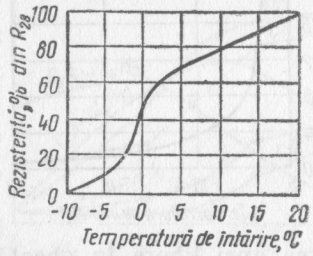


Fig. 6.7. Rezistența betonului la 28 zile funcție de temperatura de întărire.

Corelația între rezistența betonului de ciment portland cu un dozaj mediu și temperatura de întărire este prezentată în fig. 6.7. Compoziția mineralogică a cimentului, prezența adaosurilor în ciment, raportul apă/ciment determină abateri valorice de la aspectul cantitativ al curbei din fig. 6.7.

6.3. MODUL DE ACȚIUNE AL ADITIVILOR ANTIGEL

Reacțiile chimice de hidratare ale cimentului sînt condiționate de existența fazei lichide și de starea ei energetică. Prin scăderea temperaturii energia de mișcare a moleculelor de apă scade încît dacă viscozitatea apei la 20°C este $1{,}005 \cdot 10^{-3}$ Ns/m², la 0°C viscozitatea apei crește la $1{,}789 \cdot 10^{-3}$ Ns/m², iar la transformarea apei în gheață reacțiile de hidratare se opresc.

Trecerea apei în gheață la 0°C poate fi oprită prin folosirea aditivilor antigel a căror acțiune în beton se bazează pe:

— coborîrea punctului de îngheț al apei;

— intensificarea proceselor de hidratare-hidroliză a cimentului.

6.3.1. Influența aditivilor antigel asupra coborîrii temperaturii de îngheț

Este cunoscut faptul că punctul de congelare al unei soluții este altul decît al solventului pur, pe baza legii lui Raoult (1887), care a stabilit că presiunea parțială a vaporilor solventului P în echilibru cu o soluție diluată este direct proporțională cu fracțiunea molară a solventului în soluție, x:

$$P = P_0 x$$

unde P_0 este presiunea de vapori a solventului pur. El a stabilit că scăderea molară a punctului de îngheț produsă de diferite substanțe dizolvate este aceeași pentru un solvent dat, iar această mărime a definit-o ca fiind *constanta molară a punctului de congelare* sau *constanta crioscopică*. Dar constatările practice au arătat că scăderea punctului de congelare al soluțiilor de săruri depinde de *gradul de disociere* al substanței și de *natura* ionilor.

În cazul betonului, schimbarea forței ionice a soluțiilor cît și interacțiunile fizico-chimice care se produc între substanța dizolvată și produsele de hidratare ale cimentului, ne obligă să cercetăm influența acestor substanțe mai mult prin *specificul acțiunii* lor.

Dizolvarea unui electrolit în apă este însoțită de interacțiuni fizico-chimice cu formare de *hidrați*. Pentru transformarea apei în gheață trebuie învinsă o energie suplimentară de distrugere a hidraților. Căldura de hidratare a ionilor și numărul de molecule de apă legate de diferiți ioni sînt date în tabelul 1.1. Într-un anumit volum de soluție cantitatea de apă legată în hidrați este funcție de concentrația soluției a cărei creștere coboară temperatura de îngheț. Pentru exemplificare, în fig. 6.8 este prezentată diagrama de echilibru a sistemului NaCl—H_2O. La o proporție de NaCl mai mică decît 23% starea cea mai stabilă (entalpia liberă cea mai joasă) este soluția deci NaCl se va dizolva. Dacă apa curată îngheață la 0°C, pe măsură ce se adaugă NaCl temperatura de apariție a cristalelor de gheață scade după curba AE pînă la temperatura de —21,2°C cea mai joasă temperatură de existență a fazei lichide — tempera-

tura *eutecticului* — și care corespunde unei concentrații de 23% NaCl.

Folosind soluții apoase de azotat de amoniu se poate obține temperatura de existență a fazei lichide la —30,6°C iar o soluție de clorură de calciu cristalizată are un punct eutectic de —55°C.

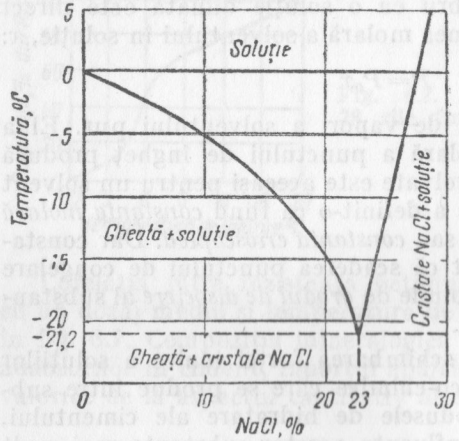


Fig. 6.8. Diagrama de faze a sistemului $NaCl-H_2O$.

Prezența aditivilor modifică mecanismul de îngheț nu numai prin coborîrea punctului eutectic dar și prin formarea unor cristale de gheață fine care nu provoacă fenomene distructive intense. Substanțele folosite ca aditivi în soluție, trec parțial în complecși solizi cristalizați cu proprietăți caracteristice.

6.3.2. Influența aditivilor antigel asupra întăririi betonului

În beton, influența aditivilor antigel este mult mai complexă. La contactul cimentului cu apa, prin reacții de hidratare-hidroliză se formează o soluție ce conține: $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, KOH, NaOH, etc., ale cărei proprietăți sînt condiționate de mulți factori. Aditivii antigel folosiți se comportă diferit: unii participă intens la reacții chimice cu compușii

cimentului hidratat în timp ce alții acționează mai mult fizic coborînd temperatura de îngheț a apei. În ambele cazuri trebuie ținut seamă că pe măsură ce hidratarea cimentului continuă o parte din apă este legată chimic sau fizic de către produsele de hidratare și de ionii aditivului folosit, iar viscozitatea soluției crește cu atît mai mult cu cît temperatura este mai scăzută, încît întărirea este încetinită chiar la temperaturi mai ridicate decît începutul apariției cristalelor de gheață (curba *AE* din fig. 6.8).

Aditivii antigel care participă intens la reacții chimice influențează diferit temperatura de îngheț. De exemplu, clorura de calciu participă la reacții chimice prin formarea unor cristalo-hidrați: $3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, $3CaO(Al_2O_3, Fe_3O_3) \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$ sau cristalizează sub forma: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Prin formarea acestor săruri întărirea este accelerată, dar $CaCl_2$ fiind legată în combinații concentrația și viscozitatea soluțiilor sînt modificate, astfel încît influența ei asupra coborîrii punctului de îngheț se manifestă tot mai puțin.

Carbonații alcalini, Na_2CO_3, K_2CO_3, reacționează cu $Ca(OH)_2$:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$$

iar KOH coboară în mai mare măsură temperatura de îngheț a soluției decît K_2CO_3 (la aceeași concentrație exprimată în procente). Gradul de desăvîrșire a reacției de mai sus depinde de concentrația soluției în K_2CO_3 și în $Ca(OH)_2$. Carbonații alcalini accelerează și priza cimentului.

Clorura de sodiu și azotitul de sodiu, care participă în mult mai mică măsură la reacții chimice cu produsele de hidratare ale cimentului, își manifestă acțiunea în principal asupra scăderii temperaturii de îngheț a apei cu menținerea, un timp îndelungat, a fazei lichide și creerea condițiilor necesare hidratării continue a cimentului. Astfel, cu toate că temperatura eutecticului în sistemul $CaCl_2 \cdot 6H_2O - H_2O$ este mai coborîtă decît în sistemul $NaCl - H_2O$, folosirea NaCl este mult mai eficientă pentru hidratarea cimentului la temperaturi negative în comparație cu folosirea $CaCl_2$. Pentru a combina efectele de coborîre a temperaturii de îngheț cu efectul de accelerare a întăririi, adeseori se folosesc amestecuri de substanțe (exemplu $NaCl + CaCl_2$).

6.4. ADITIVI ANTIGEL UTILIZAŢI ÎN PRACTICĂ

În ţara noastră se recomandă folosirea pe timp friguros, ca accelerator de întărire, a clorurii de calciu în limita condiţiilor impuse (§ 3.6.3.1).

Aditivii eficienţi comercializaţi au o acţiune *multivalentă* (antigel, accelerator de întărire, antrenator de aer, fluidizant) sau manifestă mai pronunţat două sau trei din efectele enumerate.

În tabelul 6.2 se dau exemple de aditivi antigel utilizaţi în proporţii variabile în funcţie de temperatura de lucru [8].

Proporţiile optime depind şi de natura cimentului şi de raportul apă/ciment, dar se consideră că activitatea apei caracterizată prin procentul de aditiv, este mai hotărîtoare decît compoziţia cimentului.

Aditivii cu clor sînt limitaţi în betonul armat din cauza efectului corosiv accentuat al clorurii libere.

Aditivii antigel eficienţi, avînd de obicei o acţiune multivalentă, sînt adesea amestecuri de substanţe în compoziţia cărora există şi un accelerator de întărire cu sau fără clor uneori alături de produse fluidizante sau antrenatoare de aer. Alături de acţiunea manifestată, preţul de cost al aditivului este un criteriu în alegere pentru utilizare. Ei se prezintă

Tabelul 6.2

Temperatura betonului	Aditiv antigel, %			
	NaCl	$NaCl+CaCl_2$	$NaNO_2$	K_2CO_3
−5°C	3	—	4— 6	5— 6
− 5 . . . −10°C	—	3,5+1,5	6— 8	6— 8
−10 . . . −15°C	—	3,0+4,5	8—10	8—10
−15 . . . −20°C	—	—	—	10—12
−20 . . . −25°C	—	—	—	12—15

fie sub formă de soluţie care nu trebuie să congeleze pînă la temperatura de −10°C, sau sub formă de pulbere cînd se dizolvă în prealabil într-o parte din apa de amestec sau se omogenizează bine cu cimentul.

6.5. PROPRIETĂŢILE BETOANELOR CU ADITIVI ANTIGEL

Rezistenţele mecanice finale ale betoanelor sînt diferite în funcţie de natura şi procentul aditivului, compoziţia betonului (natura cimentului, dozaj, raportul apă/ciment). Creşterea procentului de C_3A din ciment micşorează necesarul de aditiv. Cimenturile amestecate sînt mult mai sensibile la acţiunea temperaturilor scăzute. Cînd cimenturile conţin adaosuri de zgură sau adaosuri hidraulice (mai puţin indicate în astfel de lucrări), de obicei se folosesc proporţii mai mari de aditiv. Întotdeauna există scăderi ale rezistenţelor mecanice faţă de întărirea în condiţii normale ale betoanelor fără aditivi, pierderea de rezistenţă fiind de 10—50%, funcţie de natura aditivului, compoziţia betonului, temperatura mediului.

În tabelul 6.3 sînt prezentate rezultatele obţinute privind influenţa unor aditivi asupra proprietăţilor mecanice ale betoanelor întărite la −5°C. Betonul a avut compoziţia 1 : 1,5 : 3, raportul apă/ciment egal cu 0,45 iar cimentul a conţinut: $C_3S=52\%$; $C_2S=22\%$; $C_3A=12\%$; $C_4AF=11\%$ şi un adaos de tuf vulcanic de 10% [4].

Trebuie subliniat că astfel de aditivi acţionează diferit la temperaturi scăzute faţă de temperatura de 20°C. Exemplu carbonaţii alcalini la temperatura de 20°C determină formarea unor structuri afînate ca urmare a prizei rapide, în timp ce la temperaturi joase formează combinaţii stabile de tipul carboaluminaţilor, $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCO_3\cdot 12H_2O$.

Comportarea la îngheţ-dezgheţ repetat a mortarelor şi betoanelor cu astfel de aditivi trebuie apreciată prin constatarea că soluţiile apoase ale acestor substanţe îngheaţă cu o mărire de volum mai mică decît apa curată şi prin urmare la aceeaşi rezistenţă mecanică betoanele cu astfel de aditivi au o comportare mai bună la gelivitate.

Rezistenţa chimică (la agresivităţi sulfatice şi de levigare) a betoanelor nu este mai mică în cazul utilizării aditivilor antigel care leagă $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O$ şi $Ca(OH)_2$ în combinaţii stabile.

Tabelul 6.3

Aditiv antigel	%	Temp. îngheț, °C		R_c (% R_{28}) a betonului cu R_{28}=432 daN/cm²		
		în apă	în beton a/c=0,45	7 zile	14 zile	28 zile
Fără aditiv		0	0	9	13	21
NaCl	2	−2,2	−2,7	30	38	63
	3	−3,2	−3,9	36	55	67
	5	−5,4	−6,7	36	49	70
KCl	2	−1,4	−1,8	22	33	35
	3	−2,3	−2,8	23	38	50
	5	−4,2	−5,1	24	49	62
$CaCl_2$	2	−1,8	−2,1	14	21	23
	3	−2,7	−3,2	14	20	33
	5	−5,2	−5,7	23	35	47
$FeCl_2$	2	−2,3	−2,8	3	6	16
	3	−3,4	−4,1	4	7	30
	5	−5,4	−6,6	5	21	32
$NaNO_2$	2	−1,6	−1,9	40	70	97
	3	−2,4	−2,9	40	74	88
	5	−4,1	−4,7	23	62	80
K_2CO_3	2	−1,2	−1,4	30	36	52
	3	−1,8	−2,1	31	45	61
	5	−2,9	−3,6	34	59	59
$Ca(NO_3)_2$	2	−1,7	−2,0	9	19	19
	3	−2,7	−3,2	10	14	24
	5	−3,5	−4,3	14	20	25

Coroziunea alcalină a betoanelor este accentuată în cazul folosirii aditivilor antigel cu alcalii. În prezența aditivilor alcalini (Li^+, Na^+, K^+) se interzice folosirea agregatelor potențial reactive (v. cap. 8). Agregatele silicioase obișnuite (considerate nereactive) în prezența alcaliilor pot deveni reactive pentru că la suprafața cuarțului se formează prin atac alcalin geluri active de SiO_2. Reacția de expansiune poate fi evitată uneori prin folosirea unor adaosuri de puzzolane (v. cap. 8).

Coroziunea armăturii din beton este accelerată de existența clorurilor în stare liberă (§ 7.3.3); de aceea, utilizarea aditivilor cu ioni clor este limitată sau interzisă în betonul armat. Substanțele alcaline care măresc *p*H-ul soluției din beton determină trecerea oțelului în stare pasivă (§ 7.3.4) ca de exemplu azotitul de sodiu sau carbonații alcalini. În betoanele mai puțin compacte carbonații alcalini pot accelera coroziunea oțelului ca urmare a carbonatării $Ca(OH)_2$ și a prezenței ionului carbonat la suprafața armăturii.

6.6. DISTRUGEREA BETONULUI ÎNTĂRIT SUB ACȚIUNEA SUBSTANȚELOR UTILIZATE PENTRU DEZGHEȚ

Folosirea substanțelor pentru dezgheț în multe cazuri duce la o distrugere a betonului sub *acțiunea concomitentă* a substanțelor chimice utilizate și a îngheț-dezghețului repetat. Astfel de degradări se constată în betonul din îmbrăcămințile șoselelor din beton, cît și în betonul exploatat în apa de mare la nivelul variabil al apei. Deteriorările se manifestă prin degradarea suprafețelor, detașarea unor porțiuni cu grosimi de la 0,5 la 2 cm, degradări care avansează în profunzime ajungînd la armătură care rugineşte în cazul betonului armat.

Substanțele și produsele utilizate pentru dezgheț nu intră în categoria aditivilor, dar mecanismul lor de acțiune (și importanța problemei) justifică tratarea lor în acest capitol.

Folosirea substanțelor pentru dezgheț se bazează pe coborîrea temperaturii de topire a gheții conform graficului din fig. 6.8. Două substanțe puse în contact tind spre starea fizică cea mai stabilă, starea cu entalpia liberă cea mai joasă. În sistemul $NaCl—H_2O$ starea cea mai stabilă este soluția (pînă la un adaos de 23% NaCl), încît în prezența gheții aceasta se va dizolva și pentru aceasta sistemul va absorbi o cantitate de căldură egală cu căldura latentă de topire a gheții. Cea mai joasă temperatură de existență a soluției

corespunde punctului eutectic (−21,2°C) iar compoziția cea mai favorabilă a amestecului este cea corespunzătoare punctului eutectic. Rezultă că folosirea clorurii de sodiu pentru dezgheţul apei este posibilă numai la temperaturi mai mari de −21,2°C.

Un amestec de 100 g gheaţă şi 45 g azotat de amoniu coboară temperatura de îngheţ a sistemului la −30,6°C iar un amestec de 100 g gheaţă şi 143 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ coboară temperatura de îngheţ la −55°C. Amestecuri cu puncte eutectice joase (utilizate şi în alte domenii) se obţin şi prin folosirea altor substanţe ca: $MgCl_2$, Na_2SO_4, ureea, glicerina, alcooli, azotat de amoniu.

Temperatura scade pînă la temperatura de dezgheţ în cîteva minute (pînă la temperatura eutecticelor amintite în cîteva zeci de minute) în funcţie de concentraţia sării. Procedeul rămîne eficace în timp de 24 la 48 ore.

Distrugerea betonului sub acţiunea acestor substanţe este de natură fizică, chimică şi mecanică. Formarea unor săruri solubile în urma reacţiei cu compuşii cimentului hidratat, a unor cristalohidraţi cu volum mare, contribuie la degradarea betonului. Dar cauza principală a distrugerii betonului este de natură fizico-mecanică şi se datoreşte diferenţei mari de temperatură între suprafaţa şi interiorul betonului care este supus în acelaşi timp şi unui şoc termic. Tensiunile apărute depind de natura sării utilizate, de concentraţia ei, de temperatura de îngheţ. În acelaşi timp betonul este distrus prin cicluri dese de îngheţ-dezgheţ repetat.

Pentru a limita aceste distrugeri trebuie ca betonul să fie compact, impermeabil, rezistent la îngheţ-dezgheţ repetat şi să conţină aer antrenat (4% aer antrenat pentru un beton cu dimensiunea maximă a granulelor de 30 mm). Natura sărurilor utilizate pentru dezgheţ are o mare importanţă (rezultate bune s-au obţinut cu un amestec de uree şi azotat de amoniu) cît şi cantitatea de sare presărată, răspîndirea ei uniformă etc.

Pentru cercetarea influenţei distructive exercitată simultan de substanţele utilizate pentru dezgheţ şi de îngheţ-dezgheţul repetat, se utilizează diferite metode descrise în § 11.3.13.

BIBLIOGRAFIE

1. Moldovan, V. Silikattechnik, 8/9, (1973), 282—285.
2. Moldovan, V. *Materiale de construcţii*, V, 3, (1975), 137—140.
3. Mcedlov Petrosian, A. P., Cerneaskii, B. L., *Structurobrazovanie i tverdenie ţementih pasti i betonov pri ponijionih temperaturah*, C.J.L.S.A.C.M., Kiev, 1974.
4. Mironov, S. A., Larionova, A. V., *Betoni tverdenie na moroze*, Stroizdat, Moskva, 1974.
5. Powers, T. C., Cement, Lime, Gravel, 6 (1966), 41.
6. Kapkin, M. M., Savetkii, A. N. *Korozia, metodi zaşciti i povişenia dolgovecinosti betona*, I.L.S., Moskva, 1965.
7. * * * *Tehnologii industrializate de şantier*. CDCAS, 1972.
8. Mironov, S. A., Logorda, A. V. Intern. Symp. on the Admixtures. Brussels, II, (1967), 87—94.

7. ADITIVI CARE ÎMBUNĂTĂȚESC REZISTENȚA BETONULUI LA ACȚIUNI AGRESIVE CHIMICE

7.1. GENERALITĂȚI

Betonul este considerat un material *durabil* apreciere bazată pe compoziția și structura lui care au determinat comportarea bună a construcțiilor din beton judicios dimensionate la sarcini mecanice bine executate și exploatate timp îndelungat în lipsa unor agresivități chimice intense.

Agresivitatea crescută a mediilor tot mai variate în care construcțiile din beton sînt exploatate odată cu dezvoltarea industriei, pune tot mai accentuat problema sporirii rezistenței la agresivități chimice a betonului simplu și a betonului armat.

Coroziunea betonului este un rezultat al reacțiilor chimice în sisteme eterogene dintre substanța agresivă și componenții betonului în timp ce *coroziunea oțelului* în beton este un rezultat al fenomenelor de natură electrochimică. Natura diferită a proceselor fizico-chimice de coroziune a betonului și a oțelului, varietatea factorilor care le influențează, face ca problema coroziunii betonului și a protecției anticorosive să constituie unul din domeniile cele mai complexe ale chimiei fizice aplicate.

Coroziunea betonului nearmat fiind determinată de compoziția și de compactitatea sa, cerința esențială pentru betonul rezistent acțiunilor agresive chimice este compactitatea mare și o compoziție adecvată, în concordanță cu condițiile de exploatare [1]. Sporirea rezistenței chimice

a betonului prin folosirea aditivilor este un mijloc suplimentar și eficient în măsura în care crește compactitatea și impermeabilitatea betonului sau în măsura în care betonului i se încorporează substanțe rezistente atacului chimic.

7.2. ADITIVI, PRODUSE ȘI PROCEDEE CARE SPORESC REZISTENȚA BETONULUI LA ACȚIUNI AGRESIVE CHIMICE

7.2.1. Aditivi care măresc compactitatea și gradul de impermeabilitate al betonului

Toți aditivii fluidizanți (§ 4.3), antrenatori de aer (§ 4.4) aditivi micști (§ 4.5) sau cei care măresc gradul de impermeabilitate al betonului (v. capitolul 5) măresc și rezistența la acțiuni agresive chimice ale acestuia.

Polimerii sintetici îmbunătățesc rezistența chimică a betonului și prin propria lor rezistență. Rășinile organice utilizate în compoziția betonului sînt fie naturale (de origine vegetală, mai rar de origine animală), artificiale (provenind prin modificarea chimică a uleiurilor sau a rășinilor naturale) și mai ales sintetice (provenind prin reacții chimice de polimerizare, polincondensare sau poliadiție).

7.2.2. Polimeri sintetici utilizați în beton

7.2.2.1. **Polimeri sintetici utilizați în compoziția betonului.** Utilizarea polimerilor sintetici în compoziția betonului prezintă interes tot mai mare, pe măsura dezvoltării industriei polimerilor și a cercetărilor privind influența lor asupra proprietăților betonului. Introducerea lor în beton se face uneori și cu scopul prioritar de îmbunătățire a unor proprietăți fizico-mecanice ale betonului ca: rezistența la șoc, rezistența la uzură, îmbunătățirea lucrabilității etc. dar utili-

zarea lor principală este sporirea rezistenţei chimice. Rezistenţa la acţiuni agresive chimice este de cele mai multe ori îmbunătăţită, referindu-ne la agresivităţile acide, bazice, sulfatice etc. Comportarea faţă de solvenţi poate fi înrăutăţită cînd polimerul se solubilizează. Utilizarea unor astfel de produse în proporţie de la 0,1 . . . 20% (faţă de ciment) nu corespunde întrutotul definiţiei dată aditivilor dar modul lor de acţiune, tehnologia de folosire şi scopul urmărit justifică tratarea lor în acest capitol.

Produsele din această categorie se pot utiliza în compoziţia betonului fie ca emulsii de polimeri, fie ca monomeri, polimerizarea monomerilor producîndu-se în beton.

Polimerii se utilizează sub formă de dispersii apoase (latexuri) cu o concentraţie de 30—50%, în care particulele dispersate au dimensiuni de 1—10 μm. Ei mai au în compoziţie stabilizanţi şi plastifianţi care exercită un rol însemnat asupra proprietăţilor betonului proaspăt. Toate emulsiile de polimeri reduc raportul apă/ciment şi îmbunătăţesc lucrabilitatea betonului influenţînd şi rezistenţele mecanice.

Întărirea emulsiilor de polimeri în beton se face prin pierderea apei ca rezultat al hidratării cimentului, iar după întărire nu mai pot trece sub formă de emulsie. Menţinerea umedă a betoanelor de ciment cu polimeri nu mai este atît de necesară întrucît cimentul se hidratează cu apa cedată de emulsia în curs de întărire.

Folosirea *monomerilor* în compoziţia betonului (sub formă de emulsie sau soluţie) este urmată de întărirea acestora fie la temperatura normală (se adaugă alături de monomeri, întăritori şi catalizatori de întărire), fie prin încălzire, fie prin folosirea radiaţiilor, sau prin combinarea acestor tehnici. Cînd monomerii reacţionează cu cimentul sînt influenţate în mare măsură procesele de întărire ale betonului iar cînd nu reacţionează chimic proprietăţile betonului sînt îmbunătăţite prin creşterea adeziunii dintre ciment şi agregate şi prin micşorarea tendinţei de fisurare. Rezultate bune s-au obţinut prin amestecarea prealabilă a monomerilor cu agregatele şi apoi cu cimentul şi apa.

Din varietatea polimerilor organici utilizaţi în beton în scopuri variate, vor fi descrişi cei a căror influenţă este mai bine cercetată şi cunoscută.

Poliacetatul de vinil $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$.

Este unul din cei mai utilizaţi polimeri în compoziţia betonului în scopul îmbunătăţirii adeziunii şi a coeziunii betonului. Se găseşte în comerţ sub formă de pulbere granulată sau cel mai des sub forma unei emulsii apoase cu particule de 1—10 μm. În cazul utilizării în mortare şi betoane emulsia, sau pulberea dizolvată, se introduce în apa de amestecare.

Poliacetatul de vinil reacţionează cu $Ca(OH)_2$ din compoziţia mortarelor şi betoanelor de ciment cu formare de alcool polivinilic solubil în apă:

$$2\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]+Ca(OH)_2\longrightarrow$$

$$2\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\right]+Ca(COOCH_3)_2$$

Poliacetatul de vinil formează filme în jurul granulelor de ciment şi a produselor de hidratare. Existenţa sarcinilor electrice la suprafaţa granulelor din poliacetat, cît şi la suprafaţa granulelor de ciment determină o dispersare şi o reducere a raportului apă/ciment. În prezenţa apei, grupările polare se hidratează, lanţurile de polimer se îndepărtează şi se produce o umflare a sistemului polimer-ciment, mai mare decît în lipsa polimerului, iar la uscare, ca urmare a coalescenţei prin pierderea apei se produce o contracţie mai mare.

Cercetările efectuate de noi asupra proprietăţilor betoanelor de ciment cu poliacetat de vinil [2] au arătat că prin folosirea poliacetatului de vinil cu particule de 1 . . . 5 μm se obţin rezultate mai bune. Lucrabilitatea betonului creşte, scade raportul apă/ciment, iar proprietăţile betoanelor şi mortarelor de ciment depind de raportul polimer/ciment, de condiţiile de întărire. Pentru un raport polimer/ciment de 0,15—0,20 se obţine o îmbunătăţire a plasticităţii betonului, o reducere a raportului apă/ciment, micşorarea tendinţei

de separare a apei, o întîrziere a prizei, o mai bună capacitate de reținere a apei. Rezistențele mecanice ale mortarelor și betoanelor sînt îmbunătățite la păstrare în mediu uscat (rezistența la întindere a betoanelor se dublează la un raport polimer/ciment de 0,20) în timp ce la păstrare în mediu umed rezistențele mecanice sînt diminuate. Contracția la uscare și umflarea la umezire sînt mai mari în cazul folosirii polimerului. Modulul de elasticitate scade sensibil la creșterea raportului polimer/ciment peste 0,15. Betoanele și mortarele cu poliacetat de vinil au o mare rezistență la uzură și o bună adeziune la betonul vechi și la suporturi variate. În prezent, poliacetatul de vinil se utilizează în special în compoziția mortarelor adezive, pentru șape de uzură și pentru tencuieli de fațade aplicate în straturi subțiri care aderă bine pe beton, piatră, cărămidă, lemn, azbociment, beton celular etc. Costul încă ridicat nu permite utilizarea poliacetatului de vinil în betoane de mare consum.

Utilizarea lui nu este recomandată în prezența permanentă a apei (hidrolizează), iar reacția cu $Ca(OH)_2$ determină o scădere a *p*H-ului soluției din beton, încît sînt necesare studii asupra coroziunii armăturii betoanelor cu poliacetat de vinil. Poliacetatul de vinil se poate utiliza în compoziția diferitelor tipuri de aditivi: fluidizanți, hidrofobizanți, pentru îmbunătățirea coeziunii și adeziunii betonului, a îmbunătățirii rezistenței la uzură, a rezistenței la șoc etc.

Emulsii apoase de cauciuc. Folosirea cauciucurilor naturale în amestec cu cimentul nu a fost eficientă din cauza coagulării latexurilor, ceea ce a necesitat folosirea unor *stabilizanți*: cazeină, proteine, silicat de sodiu. Cauciucurile sintetice (acrilonitril, butadienstiren) s-au dovedit mai eficiente și cu proprietăți mai variate. Pentru o proporție de 20% latex de cauciuc, [3], se poate reduce raportul apă/ciment al betonului cu pînă la 30%, cu micșorarea absorbției de apă, creșterea rezistențelor mecanice, o mai bună reținere a apei și o antrenare de aer. Mortarele și betoanele de ciment și latex de cauciuc se caracterizează printr-o bună adeziune la suport, un grad de impermeabilitate sporit, o bună rezistență la uzură, proprietăți antiderapante dar un modul de elasticitate mai scăzut (cînd proporția de latex este mai mare de 10% față de ciment).

Copolimeri butadien-stiren. Butadiena, $CH_2=CH-CH=CH_2$, polimerizează cu stirenul $CH_2=CH-C_6H_5$ formînd copolimeri cu structuri și proprietăți diferite în funcție de proporțiile utilizate și de condițiile de polimerizare. Se pot obține produse în care moleculele de butadienă și de stiren să alterneze sau se pot obține lanțuri lungi din butadienă blocate cu lanțuri de stiren.

Astfel de copolimeri adăugați în compoziția mortarelor și betoanelor de ciment îmbunătățesc lucrabilitatea acestora, reduc raportul apă/ciment, măresc rezistențele mecanice. Antrenează aer suplimentar și nu reduc *p*H-ul unei soluții apoase de var pînă la o proporție de 15—20% (față de ciment). Rezistențele mecanice ale betoanelor sînt mai puțin influențate la păstrarea în mediu umed decît în cazul folosirii poliacetatului de vinil sau a polistirenului.

Policlorura de vinil $[-CH_2-CHCl-]_n$. Adăugată în beton în proporție de 10—20% (față de ciment) policlorura de vinil îmbunătățește coeziunea și adeziunea mortarelor și betoanelor de ciment asemănător influenței poliacetatului de vinil. Adaosul de policlorură de vinil cît și un amestec de policlorură de vinil cu policlorură de viniliden determină reducerea raportului apă/ciment, o accelerare a întăririi inițiale și o îmbunătățire a gradului de impermeabilitate al betonului.

Polimeri acrilici $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\right]_n$. Polimerii acrilici sînt de diferite tipuri, cei mai cunoscuți fiind metil metacrilatul $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\right]_n$ și etil metacrilatul $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\right]_n$.

Se pot obține sub forma emulsiilor apoase prin polimerizare în emulsie. Folosirea lor în betoanele de ciment produce o fluidizare a acestora cu îmbunătățirea lucrabilității, reducerea raportului apă/ciment și creșterea rezistențelor mecanice. Sporul rezistențelor mecanice ale betonului este mic din cauza reacției monomerilor și a polimerilor cu cimentul. Betoanele întărite au o bună comportare în medii umede, în prezența uleiurilor, grăsimilor, a hidrocarburilor și o bună comportare în prezența razelor ultraviolete.

Polimeri epoxidici. Cu toate că fabricarea polimerilor epoxidici este cunoscută de mulți ani (1938) utilizarea lor în beton este de dată mai recentă datorită costului ridicat. Aceste rășini se obțin prin reacția dintre epiclorhidrină și un difenol în proporții variabile. Rășinile epoxidice au o structură liniară, conținînd la extremități gruparea epoxi- $-CH\!-\!CH_2$, iar în lungul lanțului conțin diferite grupări OH.

Se prezintă sub formă fluid-vîscoasă cu densitatea cuprinsă între 1,10 și 1,30 g/cm³ și cu greutatea moleculară variind între 300 și 500.

Pentru întărire se adaugă întăritori (sub formă lichidă) care pot fi: poliamide, poliamine, polisulfuri, substanțe care conțin hidrogen activ și care determină o reticulare printr-o reacție de poliadiție:

$$-CH\!-\!CH_2 + R\!-\!NH_2 \longrightarrow [-CHOH-CH_2-R-NH-]_n$$

Proprietățile produselor întărite sînt influențate în mare măsură de natura întăritorului și de proporția adăugată. Timpul de „priză" variază mult funcție de natura întăritorului, de proporția adăugată și de temperatură. Rășinile epoxidice „clasice" nu se utilizează la temperaturi sub 5°C deoarece timpul de priză crește de 80 de ori cînd temperatura scade de la 40°C la 0°C [4]. Pentru a micșora viscozitatea, în compoziția acestor rășini se pot adăuga diluanți (rășini epoxidice cu greutate moleculară mică).

Cercetări termogravimetrice și ale spectrelor în infraroșu efectuate de Butt [5] pun în evidență existența unei interacțiuni chimice între rășina epoxidică și produsele de hidra-

tare ale cimentului. Gradul de hidratare al cimentului este mai scăzut în prezența rășinilor epoxidice dar coeziunea produselor este îmbunătățită și prin apariția legăturilor de hidrogen între produsele din sistem.

Rășinile epoxidice măresc mult adeziunea cimentului cu agregatele, a betonului cu armătura, măresc gradul de impermeabilitate al betonului, rezistența chimică și adeziunea betonului proaspăt la betonul vechi [6]. Ele pot fi asociate cu gudroane, cu rășini ureoformaldehidice etc. mai ales în utilizările lor ca substanțe de protecție anticorosivă a betonului.

Poliesteri. Poliesterii sînt produse de fabricație recentă obținute prin reacția de esterificare dintre acizi policarboxilici sau anhidridele lor și polialcooli așa cum, de exemplu, rezultă din reacția acidului maleic cu etilenglicol:

$$n\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + n\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$$

Existența dublei legături în poliesterii nesaturați conferă polimerului reactivitate, încît prin adaosul unui agent de reticulare (stiren, metacrilat de metil etc.) structurarea continuă și se obțin polimeri rigizi cu structură spațială. Proprietățile polimerului variază în funcție de natura acidului utilizat (acid maleic, ftalic, fumaric), a alcoolului, a agentului de reticulare, a catalizatorului de întărire (peroxizi organici). Rășinile poliesterice au o fluiditate mult mai mare decît rășinile epoxidice, dar au și variații dimensionale mai mari. Se utilizează în compoziția betoanelor, la lucrări de injectare ca mortare adezive, mortare rezistente la uzură, impermeabile, lucrări de reparații a construcțiilor din beton, protecții anticorosive.

Polimeri melaminici. Rășinile melaminice se obțin prin policondensarea aminelor (melamina) cu aldehide (formaldehida, furfurolul etc.). Utilizarea lor în betoane poate determina o reducere importantă a raportului apă/ciment. Astfel prin folosirea a 10% rășină melaminică (soluție apoasă a sării de sodiu rezultată prin policondensarea melaminei cu formaldehidă), raportul apă/ciment a unei paste de ciment de consistență normală a fost redus de la 0,26 la 0,20 iar pentru un mortar de ciment raportul apă/ciment a fost redus de la 0,53 la 0,35. Creșterea rezistențelor mecanice a fost

mai mare decît cea corespunzătoare reducerii raportului apă/ciment producîndu-se o creştere însemnată a rezistenţelor în faza iniţială, cu toate că s-a produs o întîrziere a prizei [3].

Rezultate bune în fluidizarea betonului cu reducerea însemnată a raportului apă/ciment şi creşterea rezistenţelor mecanice s-au obţinut şi cu alte produse *ureoformaldehidice* [7].

Siliconii $\left[-O-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}- \right]_n$. Siliconii sînt macromolecule mixte rezultate prin policondensarea silanolilor. Ei au scheletul de bază alcătuit dintr-o înlănţuire $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$, iar valenţele libere ale siliciului sînt saturate cu radicali organici, R, care pot fi: metil, etil, fenil, vinil etc. În comerţ se găsesc sărurile solubile de sodiu şi potasiu, *siliconaţi*, $\left[-O-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle ONa}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}- \right]_n$ sau *răşini siliconice hidroxilate* $\left[-O-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}- \right]_n$. Aceste substanţe se utilizează în proporţii variabile de la 0,1 la 10% (faţă de ciment), fie dizolvate în solvenţi organici fie în emulsii apoase.

La folosirea compuşilor silico-organici, în beton se produc reacţii chimice cu produsele de hidratare ale cimentului:

$$\rangle\!\!\!-Si-H + Ca(OH)_2 \longrightarrow \rangle\!\!\!-Si-O-Ca-O^- + 3/2H_2\uparrow$$

$$-O-\overset{\displaystyle R_1}{\underset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-H + H_2O \longrightarrow -O-\overset{\displaystyle R_1}{\underset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-OH + H_2\uparrow$$

Siliconii hidrofolizează granulele de ciment şi prin adsorbţie directă, fără degajare de hidrogen.

În compoziţia betoanelor de ciment gruparea $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$ din molecula siliconilor se fixează pe suprafaţa granulelor de ciment şi a agregatelor, în timp ce radicalii hidrocarbonaţi (hidrofobi) se orientează spre exterior. Prin adsorbţie astfel de produse micşorează forţele de adeziune între particule, măresc lucrabilitatea şi micşorează raportul apă/ciment.

Produsele pe bază de siliconi se utilizează ca aditivi cu acţiune mixtă (§ 4.5) ca substanţe hidrofobizante (§ 5.4.3), ca aditivi pentru mărirea gradului de impermeabilitate al betonului (§ 5.4.4), la impregnarea betonului (§ 7.2.2.2) sau la protecţia suprafeţei betonului cu pelicule protectoare.

7.2.2.2. **Utilizarea polimerilor (monomerilor) la impregnarea betonului.** Impregnarea betonului întărit în scopul măririi durabilităţii lui se poate face cu cele mai variate produse: soluţii de bitum, soluţii sau emulsii de uleiuri, grăsimi, ceruri, săpunuri de aluminiu sau zinc ai acizilor graşi, polimeri organici, compuşi organosilicici etc. Îmbunătăţiri sensibile ale proprietăţilor betonului se obţin prin impregnarea lui cu soluţii de monomeri, care apoi se întăresc în prezenţa întăritorilor şi a catalizatorilor prin încălzire sau prin iradiere. Dintre polimerii sau monomerii sintetici cei mai utilizaţi pentru impregnarea betoanelor sînt: metilmetacrilat, stiren, răşini epoxidice, poliesteri, acrilonitrili, clorură de vinil, clorură de viniliden etc. S-au obţinut bune rezultate prin impregnarea betonului întărit cu metil metacrilat aşa cum rezultă din tabelul 7.1. Îmbunătăţirea pro-

Tabelul 7.1

Creşterea ΔR_c, %	Creşterea ΔR_t, %	Creşterea modulului de elasticitate ΔE, %	Creşterea modulului de rupere ΔE_R, %	Creşterea R îngheţ %	Creşterea durităţii %	Scăderea abs. de apă
200—300	200—300	70—90	220—270	250—330	50—100	70—120

prietăților betonului întărit este un rezultat al măririi compactității pietrei de ciment și a betonului cît și a îmbunătățirii adeziunii dintre agregate și ciment. Proprietățile mecanice ale betoanelor impregnate depind în mai mică măsură de natura monomerului cînd impregnarea se realizează în condițiuni bune.

Betoanele impregnate își găsesc utilizarea în cazul exploatării betonului în medii agresive în mai mare măsură decît în cazul betoanelor cu rezistență mecanică sporită. Costul ridicat al betonului, atît din cauza tehnologiei de impregnare, cît, mai ales, datorită costului monomerilor, fixează deocamdată domeniul de utilizare al betoanelor impregnate pentru cazuri cu totul speciale chiar în domeniul protecției anticorosive al betonului.

În concluzie se poate sublinia că în prezent există un mare interes în utilizarea polimerilor și a monomerilor, atît în compoziția betonului, cît și pentru impregnarea lui, rezultatul fiind o modificare în limite foarte largi a proprietăților.

7.3. ADITIVI INHIBITORI DE COROZIUNE AI OȚELULUI

7.3.1. Coroziunea oțelului în beton

Coroziunea betonului sau a armăturii de oțel din beton se poate produce simultan dar și independent, în sensul că armătura poate fi corodată fără a fi corodat betonul sau invers și aceasta datorită faptului că în timp ce coroziunea betonului este de natură *fizico-chimică* coroziunea oțelului în beton aparține fenomenelor *electro-chimice*. Procesele electrochimice de coroziune a oțelului se desfășoară, conform teoriei pilelor locale, la suprafața metalului în zone cu potențiale diferite. Reacțiile conjugate de electrod implicate în procesul de coroziune sînt:

La anod (+), în prezența umidității ca urmare a instabilității sale termodinamice fierul trece în soluție sub forma ionilor hidratați feroși sau ferici:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

Ionii Fe^{2+} care părăsesc metalul pot reacționa cu anionii:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

În cazul în care *p*H-ul soluției conferă compusului $Fe(OH)_2$ o insolubilitate înaintată și există condiții ca aceasta să rămînă aderent de metal procesul de eliminare a ionilor Fe^{2+} va fi încetinit și chiar oprit. *p*H-ul soluției saturate de $Fe(OH)_2$ este de aproximativ 9,5.

În prezența oxigenului $Fe(OH)_2$ se transformă în $Fe(OH)_3$ care constituie cea mai mare parte a ruginii:

$$Fe(OH)_2 + \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Fe(OH)_3$$

La catod (−) electronii sînt captați de un „acceptor de electroni" coroziunea avînd loc prin depolarizare cu hidrogen sau oxigen în funcție de *p*H:

$$H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \text{ (în soluție dezaerată);}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \text{ (în prezența oxigenului).}$$

Ionul OH^- reacționează cu cationul pus în libertate la anod pentru a forma hidroxizi:

$$Me^{n+} + nOH^- \rightarrow Me(OH)_n$$

Dacă ionul acceptor este al unui metal mai nobil decît metalul care se corodează are loc o descărcare a acestui ion cu depunerea metalului. Acceptorul de electroni poate fi și un coloid purtător de sarcină pozitivă ca: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ etc. Rezultă că orice factor care întîrzie sau oprește degajarea de hidrogen are un efect inhibitor.

Sesizînd importanța mare a *p*H-ului pentru procesele de coroziune a metalelor, Pourbaix integrează noțiunea de *p*H în mecanismul coroziunii electrochimice elaborînd diagrama

de echilibru a fierului în soluție apoasă la 25°C (fig. 7.1) din care rezultă:

— pentru același potențial electrochimic *p*H-ul oprește sau accelerează procesele de coroziune;

— la un *p*H cuprins între 9,5 și 13,5 fierul devine pasiv acoperindu-se cu un strat protector;

— la un *p*H mai mare de 13,5 fierul se corodează cu formare de feriți.

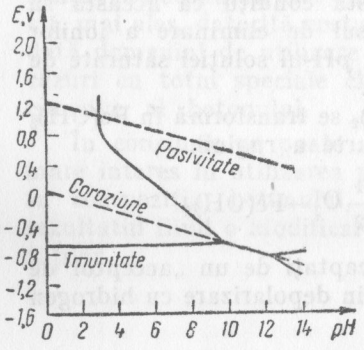


Fig. 7.1. Diagrama potențial — *p*H a sistemului Fe-H_2O la 25°C (Pourbaix).

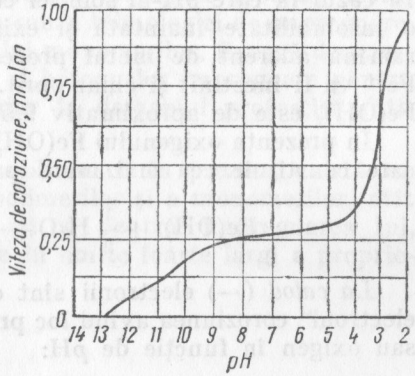


Fig. 7.2. Influența *p*H-ului asupra vitezei de coroziune a Fe în soluție apoasă aerată la 25°C.

Influența *p*H-ului asupra vitezei de coroziune a oțelului în soluții apoase aerate este prezentată în fig. 7.2 [9] din care rezultă prezența unui film pasiv la suprafața oțelului la un $pH \geqslant 9{,}5$. La scăderea *p*H-ului filmul de oxizi se disolvă și coroziunea avansează. Cercetări ulterioare [10, 11, 12] au arătat că domeniul de pasivitate poate fi lărgit în prezența anumitor substanțe pasivante sau poate fi redus în prezența ionilor agresivi: CN^-, Cl^-, SO_4^{2-} etc. În prezența ionilor Cl^- coroziunea oțelului în beton se poate produce și la un $pH=12$ [13]. În betoanele de ciment compacte *p*H-ul soluției existente în porii betonului în contact cu armătura este de 11,5—12,5 ceea ce asigură o bună protecție a oțelului împotriva coroziunii în lipsa ionilor agresivi. Oțelul utilizat ca armătură în beton are suprafața acoperită cu oxizi de fier: oxidul feros FeO, magnetita Fe_3O_4 și oxidul feric Fe_2O_3,

care pot trece dintr-o formă în alta: $\gamma\ Fe_2O_3 \leftrightarrows Fe_3O_4 \leftrightarrows FeO$. Acești oxizi acoperă suprafața oțelului cu un film aderent și pasiv dar care prezintă discontinuități prin fisurarea compusului $\gamma\ Fe_2O_3$ cubic, aderent la suprafața oțelului, dar care nu suportă eforturi la tracțiune mai mari de 2—3 daN/mm². În consecință, la suprafața oțelurilor întotdeauna sînt creeate condițiile apariției unor zone catodice și anodice (fig. 7.3). Stratul de beton care învelește armătura

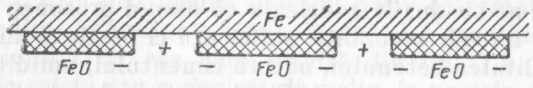


Fig. 7.3. Apariția pilelor „active-pasive" la suprafața oțelului.

poate prezenta pori mari sau fisuri prin care pătrunde oxigenul și CO_2. În urma reacției chimice de carbonatare a varului:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

se produce o micșorare a *p*H-ului soluției apoase iar existența oxigenului și a umidității creează condițiile coroziunii oțelului (fig. 7.4).

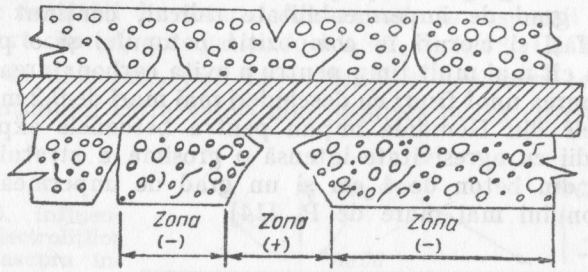


Fig. 7.4. Formarea elementelor galvanice la suprafața oțelului în betonul armat.

7.3.2. Calitatea și grosimea stratului protector din beton

Pentru protecția oțelului împotriva coroziunii, condiția de bază este calitatea și grosimea stratului protector din beton. Compoziția betonului trebuie să fie lipsită de săruri

care ar favoriza coroziunea ca de exemplu sulfura de calciu din cimenturile cu zgură (care a determinat coroziuni în betonul precomprimat), cloruri, sulfaţi din apa de amestecare, aditivi cu conţinut de ioni agresivi etc.

Cercetările privind calitatea stratului protector şi grosimea lui sînt foarte numeroase şi contradictorii. Cercetări efectuate de noi asupra coroziunii oţelului din beton păstrat în soluţie de NaCl cu concentraţia de 2% cît şi într-o atmosferă de amoniac, ne-au dus la concluzia că numai grosimea stratului protector nu este o condiţie suficientă ci prezintă importanţă permeabilitatea betonului, natura cimentului, umiditatea mediului, grosimea armăturii. Toate betoanele plastice cu un dozaj de 380 kg/m³ au protejat oţelul împotriva coroziunii, chiar la o grosime a stratului de beton de 20 mm, în condiţii experimentate timp de 3 ani, în timp ce la un dozaj de 240 kg/m³ armăturile au fost corodate şi la o grosime a stratului protector de 40 mm [15, 16]. Aceste sublinieri ne duc la concluzia că independent de folosirea inhibitorilor de coroziune, trebuie să se asigure un strat protector din beton cu dozaj în ciment ridicat cu o grosime suficientă, funcţie de natura şi intensitatea agresivităţii funcţie şi de dimensiunea maximă a agregatului [15]. Betonul trebuie să fie compact cu un grad de impermeabilitate ridicat, conţinut limitat de sulfaţi şi cloruri în compoziţia betonului şi o păstrare umedă cît mai mult timp pentru a evita carbonatarea rapidă şi formarea unor fisuri cu deschideri mai mari de 0,2 mm [17]. Normele din România impun pentru betoanele exploatate în medii cu agresivitate intensă o grosime a stratului protector din beton de 4 cm şi un grad de impermeabilitate a betonului mai mare de P_8 [14].

7.3.3. Coroziunea oţelului în prezenţa ionilor agresivi

Prezenţa ionilor agresivi în betonul armat este un rezultat a agresivităţii mediului, a creşterii concentraţiei ionilor agresivi în beton în timpul exploatării, sau a folosirii unor aditivi acceleratori de întărire ai betonului care favorizează coroziunea oţelului.

Pentru dezvoltarea proceselor de coroziune a oţelului în beton, o mare importanţă o prezintă concentraţia ionilor de hidrogen (fig. 7.2) dar şi compoziţia ionică a lichidului din porii betonului determinată de natura cimentului, adaosurile din beton, aditivii folosiţi, caracteristicile mediului agresiv etc.

Prezenţa clorurilor (NaCl, KCl, $CaCl_2$ etc.) intensifică procesele de coroziune prin mărirea conductibilităţii electrice a mediului, prin distrugerea filmului pasiv ca urmare a reacţiilor anodice determinate de ionii clor şi a reacţiilor secundare cu ionii OH^- aşa cum rezultă din fig. 7.5. Prezenţa clorurii de calciu sau a clorurii de sodiu în pastele, mortarele şi betoanele de ciment determină o scădere a *p*H-ului soluţiilor aşa cum a rezultat din determinări efectuate de noi prin prepararea unor suspensii cu raportul ciment/apă de 1 : 1 şi un conţinut de 0,5, 1, 2, 3 şi 4% $CaCl_2$ respectiv NaCl (faţă de ciment) şi determinarea *p*H-ului soluţiei de echilibru la 7 zile (fig. 7.6). Scăderea *p*H-ului soluţiei apoase intensifică reacţiile de hidratare-hidroliză şi de întărire a cimentului (§ 3.5 şi § 3.6), dar creează şi condiţiile desfăşurării proceselor de coroziune a oţelului (fig. 7.1 şi fig. 7.2).

Curbele de variaţie a potenţialului electrocinetic ε pentru diferite densităţi de curent *i* determinate în suspensii apoase cu raport ciment/apă egal cu 1 şi 0,5 1, 2, 3, 4% $CaCl_2$ după 7 zile de hidratare, pun în evidenţă o deplasare sensibilă a potenţialului către valori mai negative odată cu creşterea

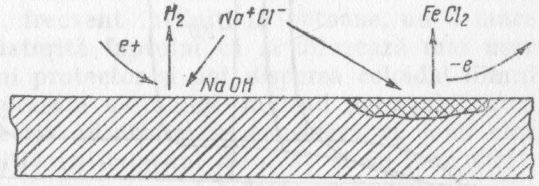


Fig. 7.5. Influenţa electroliţilor (NaCl) asupra intensificării coroziunii Fe.

procentului de $CaCl_2$ (fig. 7.7). Curbele anodice galvanostatice, (variaţia potenţialelor în timp) la o densitate de curent de 100 $\mu A/cm^2$, pentru aceleaşi suspensii pun în evidenţă distrugerea pasivităţii metalului, prin scăderea va-

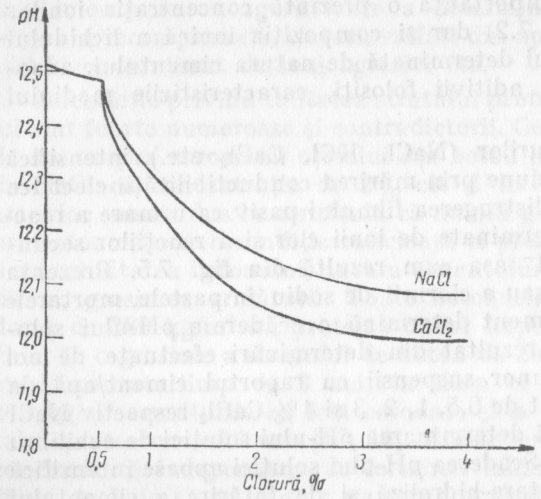


Fig. 7.6. Variația *p*H-ului unei soluții în sistemul ciment-apă cu folosirea $CaCl_2$ sau NaCl.

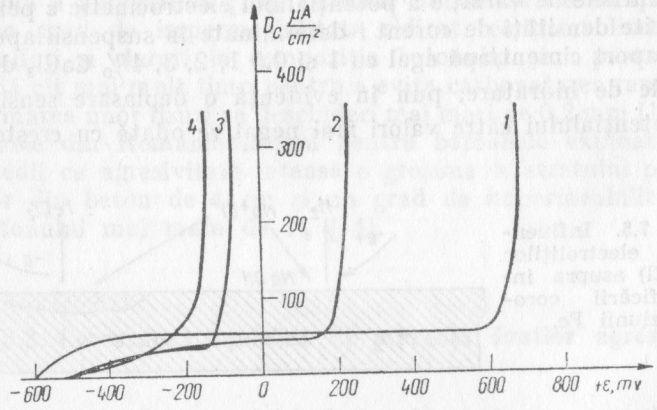


Fig. 7.7. Variația potențialului electrocinetic al soluțiilor în sistemul ciment-apă și ciment-apă-$CaCl_2$:

1 — ciment-apă; *2* — ciment-apă cu 1% $CaCl_2$; *3* — ciment-apă cu 2%$CaCl_2$; *4* — ciment-apă cu 3% $CaCl_2$.

lorilor potențialelor la folosirea $CaCl_2$ (fig. 7.8). Clorurile metalelor alcaline au o acțiune corosivă crescîndă în ordinea: LiCl, NaCl, KCl și sînt mai corosive decît clorurile metalelor alcalino-pămîntoase. Nitrații în soluții cu concentrații mici

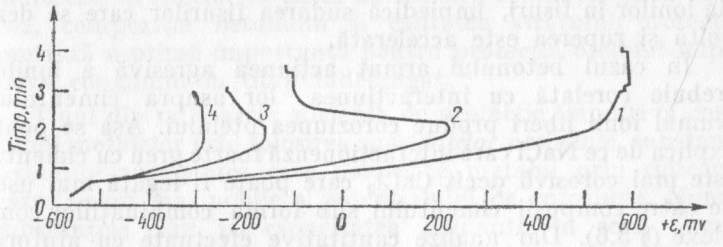


Fig. 7.8. Curbe anodice galvanostatice pentru soluții în sistemul ciment-apă la 7 zile:

1 — ciment-apă; *2* — ciment-apă + 1% $CaCl_2$; *3* — ciment-apă + 2% $CaCl_2$; *4* — ciment-apă + 3% $CaCl_2$.

sînt mai puțin corosivi decît clorurile și sulfații, dar la concentrații mari sînt puternic corosivi. Sărurile acide care hidrolizează cu formare de soluții acide provoacă o coroziune cu degajare de hidrogen și depolarizare cu oxigen, viteza de coroziune fiind aceeași ca și în soluții acide cu același *p*H [9]. Astfel acționează $AlCl_3$, $MnCl_2$, $FeCl_2$. Sărurile de amoniu formează, de asemenea, soluții acide dar intensifică coroziunea mai mult decît corespunzător *p*H-ului datorită posibilității ionilor NH_4^+ de a complexa ionii Fe^{2+}. Azotatul de amoniu este mai corosiv decît clorura sau sulfatul de amoniu datorită și acțiunii depolarizante a ionului NO_3^-. Dintre toți ionii agresivi ionii clor, frecvent întîlniți în betoane, au o mare putere corosivă datorită faptului că ei difuzează mai ușor prin porii stratului protector și pot dispersa coloidal filmul de oxid de la suprafața metalului, mărind permeabilitatea acestuia. După teoria adsorbției se consideră că ionii clor se adsorb competitiv cu oxigenul dizolvat și cu ionii OH^-. Odată adsorbiți ionii clor ușurează hidratarea ionilor metalici și trecerea lor în soluție. Ei măresc curentul de schimb (scad supratensiunea) și ca urmare unele metale nu se pot pasiva în prezența ionilor clor.

Cînd oțelul este sub tensiune, coroziunea este mai accentuată ca urmare a difuziunii accelerate a ionilor agresivi

prin pelicula de oxid protector (cazul oţelurilor aliate). Ruperea oţelului ca urmare a coroziunii sub tensiune este un rezultat al adsorbţiei ionilor, cu reducerea energiei de suprafaţă a metalului în frontul fisurii, accelerîndu-se ruperea. Reacţiile electrochimice de coroziune pot orienta chemosorbţia ionilor în fisuri, împiedică sudarea fisurilor care se dezvoltă şi ruperea este accelerată.

În cazul betonului armat acţiunea agresivă a ionilor trebuie corelată cu interacţiunea lor asupra cimentului. Numai ionii liberi produc coroziunea oţelului. Aşa se poate explica de ce NaCl care interacţionează foarte greu cu cimentul este mai corosivă decît $CaCl_2$ care poate fi legată mai uşor de către compuşii cimentului sub forma combinaţiilor complexe (§ 3.6). Dar analize cantitative efectuate cu ajutorul neutronilor activaţi, au pus în evidenţă existenţa clorurii de calciu libere în betonul de ciment, după 3 zile de hidratare, chiar pentru o cantitate de 1,5% $CaCl_2$ (faţă de ciment) iar proporţia de $CaCl_2$ liberă în ciment creşte cu creşterea procentului de $CaCl_2$ utilizat [18].

7.3.4. Inhibitori de coroziune ai oţelului experimentaţi sau utilizaţi

Inhibitorii de coroziune sînt substanţe chimice care adăugate în proporţii mici în mediu de exploatare a metalului încetinesc sensibil viteza de coroziune.

Eficienţa folosirii inhibitorilor de coroziune ai oţelului în betoane este mult discutată şi cercetări sînt încă necesare. Folosirea inhibitorilor de coroziune prezintă importanţă ţinînd seamă de carbonatarea betonului în timp, de folosirea unor acceleratori de întărire ai betonului care conţin ioni agresivi pentru oţel (cloruri, sulfaţi), cît şi de condiţiile de exploatare a construcţiilor din beton armat şi beton precomprimat, în medii cu agresivităţi variabile cît şi de posibilitatea de acumulare a ionilor agresivi în beton. Multe cazuri de degradări ale oţelului se constată la construcţii din zona marină, în construcţii hidrotehnice la nivelul variabil al apei şi în construcţiile din industria chimică.

Cercetări efectuate de noi privind protecţia anticorosivă a oţelului în betoane compacte [15, 16], în betoane compacte

cu agregate poroase [19] şi în betoane celulare [20, 21] cu folosirea unor inhibitori de coroziune variaţi, înglobaţi în beton sau în peliculele protectoare, ne-au dus la concluzia că posibilităţile de folosire a inhibitorilor de coroziune se limitează în special în cazul betoanelor compacte şi în acest caz, compoziţia betonului şi calitatea stratului protector prezintă o primă importanţă pentru protecţia oţelului împotriva coroziunii în timp îndelungat.

Unul din mijloacele eficiente de protecţie împotriva coroziunii metalelor este folosirea *substanţelor pasivante*, substanţe oxidante anorganice care pasivează metalul prin ridicarea către valori mai nobile a potenţialului de coroziune. Numai substanţele care au capacitatea oxidantă în sens termodinamic şi care sînt uşor reduse pot servi ca substanţe pasivante ca de exemplu: cromaţii CrO_4^{2-}, azotiţii NO_2^-, molibdaţii MoO_4^{2-} etc. Astfel, cromaţii sau bicromaţii se reduc cu formare de oxigen adsorbit la suprafaţa Fe şi Cr^{3-} sau Cr_2O_3 hidratat:

$$Cr_2O_7 + 8H^+ + Fe \text{ (suprafaţa)} \rightarrow 2Cr^{3+} + 4H_2O +$$
$$+ O_2 \cdot O \text{ (adsorbit pe Fe)}$$

Grosimea straturilor pasivante determinate de cromaţi este de 700—1 000 Å [22]. Pentru inhibarea coroziunii, substanţele utilizate trebuie să aibă o anumită concentraţie căci la concentraţii mai mici accelerează coroziunea, comportîndu-se ca depolarizanţi activi [19, 20].

Alte substanţe pasivează fierul prin crearea unor *filme pasive*, ca bariere împotriva difuziunii, în urma unor reacţii chimice cu suportul. Astfel se comportă: fosfaţii, boraxul, silicatul de sodiu etc. Fosfaţii primari de Zn, Mn, Fe sînt solubili în apă în timp ce fosfaţii secundari sînt greu solubili iar cei terţiari sînt insolubili. În cazul ortofosfatului de Zn procesul de pasivare este iniţiat de reacţia dintre urmele de acid fosforic şi suprafaţa fierului:

$$Fe + 2H_3PO_4 \rightarrow Fe(H_2PO_4)_2 + H_2$$

În cazul ortofosfaţilor alcalini reacţia este:

$$4Fe + 8NaH_2PO_4 + 4H_2O + 2O_2 \rightarrow 4Fe(H_2PO_4)_2 + 8NaOH$$

Fierul trece întîi sub formă de fosfat feros acid, solubil, după o reacţie tipică de coroziune, iar apoi, sub influenţa NaOH şi a oxigenului dizolvat, se transformă în $FePO_4$ insolubil:

$$2Fe(H_2PO_4)_2 + 2NaOH + O_2 \rightarrow 2FePO_4 + 2NaH_2PO_4 + 3H_2O$$

Fosfatul feros are parametri reticulari foarte apropiaţi de cei ai fierului [23] ceea ce determină o continuitate a reţelelor cristaline şi deci o adeziune aproape perfectă (v. fig. 1.34). Benzoatul de sodiu C_6H_5COONa, polifosfatul de sodiu $(NaPO_3)_n$ sînt, de asemenea, exemple de compuşi care pasivează eficace fierul în domeniul *p*H-ului aproape de neutralitate, prin adsorbţia oxigenului dizolvat. În absenţa oxigenului dizolvat polifosfaţii accelerează coroziunea ca urmare a complexării ionilor de fier.

Sărurile alcaline care hidrolizează şi dau soluţii cu $pH > 10$ sînt, de asemenea, inhibitori de coroziune: Na_3PO_4, Na_2CO_3, Na_2SiO_3 etc.

Sărurile depolarizante ca: $FeCl_3$, $CuCl_2$, hipocloritul de sodiu, accelerează coroziunea fierului.

Rezultă că pasivarea oţelului poate fi produsă fie prin formarea unui film protector, stabil, compact şi aderent pe suport, fie prin formarea unui film chemosorbit rezultat prin interacţiunea între metalele tranziţionale (care au electroni necuplaţi în stratul *d* al atomului) şi alte elemente cu care acestea pot forma combinaţii stabile, ca: oxigenul (care şi el are electroni necuplaţi) sau alte metale pasivante.

Inhibitorii de adsorbţie formează un strat adsorbit pe suprafaţa metalului în grosime monomoleculară [32] care împiedică descărcarea H^+ şi dizolvarea ionilor metalici. Astfel de inhibitori au o slabă influenţă asupra potenţialului de coroziune şi se numesc inhibitori nepasivanţi. Aceştia sînt de obicei substanţe organice care au proprietatea de a se adsorbi pe suprafeţe solide cu funcţia „ancoră" sau funcţie polară pe suprafaţa metalului şi se îndreaptă cu lanţul hidrocarbonat spre mediul corosiv (fig. 7.9) acoperind cu un strat protector întreaga suprafaţă a solidului încetinind atît reacţiile catodice cît şi cele anodice. Cînd inhibitorii se adsorb preferenţial pe suprafaţa anodului se numesc inhibitori *de adsorbţie anodici* iar cînd se adsorb pe suprafaţa catodului se numesc *inhibitori de adsorbţie catodici*. Eficacitatea inhibitorului depinde în mare măsură de natura grupării

funcţionale: $-NH_2$, $-CHO$, $-CONH_2$, $-COOH$, $-CH_2OH$ etc. şi de numărul acestor grupări.

Adsorbţia unei astfel de substanţe pe suprafaţa unui anumit metal cît şi energia de adsorbţie depind adesea de sarcina electrică a suprafeţei metalului [24]. Interacţiunea electronică specifică a grupelor polare cu metalul (chemosorbţie) dă caracterul specific al unui inhibitor cu un anumit metal. Exemple de inhibitori de adsorbţie organici pentru fier sînt: amine (primare, secundare, terţiare), săruri cuaternare de amoniu, săruri de sodiu ale aminoacizilor etc. Substanţe care şi-au dovedit eficienţa în inhibarea coroziunii oţelului sînt menţionate [9]: chinoleina, *orto* şi *para*-tolilureea, diamilamina, benzoat de sodiu etc. Efectul inhibitor al aminelor este atribuit formării unor legături durabile între electronii π ai atomului de azot şi metal [25].

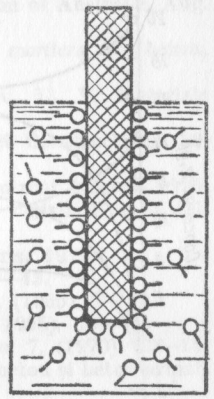


Fig. 7.9. Adsorbţia inhibitorilor de adsorbţie la suprafaţa oţelului

Cei mai studiaţi inhibitori de coroziune ai oţelului în beton sînt: azotitul de sodiu $NaNO_2$, benzoatul de sodiu C_6H_5COONa, bicromatul de potasiu K_2CrO_4, molibdatul de sodiu Na_2MoO_4 sau de potasiu K_2MoO_4. Toate aceste substanţe se adaugă în apa de amestecare a betonului în proporţie de 1—3% (faţă de ciment) sau în proporţii mai mari cînd se utilizează în compoziţia suspensiilor şi mortarelor fine de ciment pentru injectarea canalelor armăturilor betonului precomprimat. În cazul utilizării inhibitorilor în beton trebuie să se ţină seama de interacţiunile chimice posibile dintre inhibitor şi ciment cu influenţe asupra concentraţiei inhibitorului în soluţia de echilibru (fig. 7.10), cît şi asupra rezistenţelor mecanice ale betonului. Azotitul de sodiu, care s-a dovedit un inhibitor eficient împotriva ionilor clor [26, 27, 28] nu influenţează negativ rezistenţele mecanice ale betonului aşa cum am constatat în cercetările noastre. În cazul prezenţei clorurilor în beton proporţia de inhibitor trebuie sporită proporţional cu cantitatea de clorură [29].

În fig. 7.10 se prezintă variația alcalinității și concentrația filtratelor obținute din paste de ciment portland cu raportul apă/ciment egal cu 2 și folosirea unor inhibitori de coroziune [30]. Rezultă că folosirea azotitului de sodiu și a benzoatului

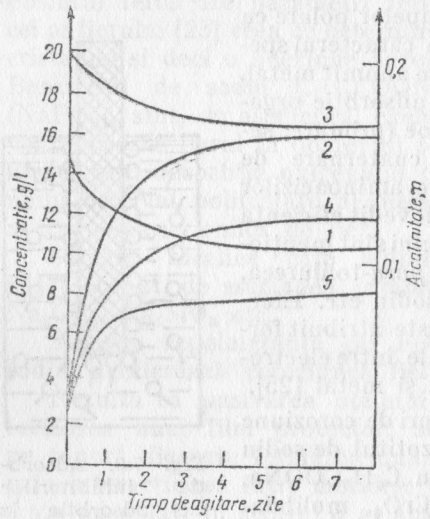


Fig. 7.10. Variația alcalinității totale și a concentrației soluțiilor în timp:
1 — concentrația în $NaNO_2$;
2 — alcalinitatea cu $NaNO_2$;
3 — concentrația în benzoat de sodiu; 4 — alcalinitatea cu benzoat de sodiu; 5 — alcalinitatea fără inhibitor.

de sodiu ca inhibitori, se bazează și pe creșterea alcalinității totale a mediului.

Unele cercetări [31] subliniază posibilitatea folosirii ca accelerator de întărire a clorurii stanoase care, datorită posibilităților de oxidare a Sn^{2+}, în Sn^{4+}, are rolul de accelerator de întărire și de inhibitor de coroziune.

Cercetările privind folosirea inhibitorilor de coroziune ai oțelului în beton sînt numeroase, dar eficacitatea inhibitorilor în timp îndelungat nu este încă lămurită. În prezența unor ioni agresivi, cum ar fi ionii Cl^- existența unui strat protector *discontinuu* determină formarea unor elemente galvanice „active-pasive" și coroziunea poate fi intensificată. Metodele de cercetare a coroziunii și a influenței inhibitorilor sînt de cele mai multe ori metode rapide (electrochimice), susceptibile criticii, iar rezultate sigure se obțin în condiții determinate de compoziția betonului și de condițiile de exploatare ale acestuia.

BIBLIOGRAFIE

1. Steopoe, A. *La durabilité du béton.* Eyrolles, Paris, 1970.
2. Nicula, I., Moldovan, V., Popa, R. *Structura și proprietățile reologice ale betoanelor de ciment cu polimer.* A 3-a Conferință Națională de Mecanică Aplicată, București, 1964.
3. Cooke, A. M. Cement and Concrete Association of Australie, Aug. (1973), 7—30.
4. Venuat, M. *Adjuvants et traitements des mortiers et betons,* C.E.R.I.L.H., Paris, 1971.
5. Butt, I. M., Topilski, G. V., Kozbov, U. V. Materiale de construcții, IV, 1, (1973), 21—24.
6. Andrieș, S., Stănescu, A. Materiaux et Constructions, 39, (1975), 279—290.
7. N.I.J.B. *Mastiki, polimerbetoni i polimersilikati.* Stroizdat, Moskva, 1975.
8. Moldovan, V., Dobrescu, V. Bul. Inst. Constr. Buc. XVII, 1, (1974), 63—74.
9. Uhlig, H. *Corrosion et protection.* Dunod, Paris, 1970.
10. Iohansen, R. Farbe und Lack, 1, (1963), 39—43.
11. Frumquin, J. Corrosion and Technology, 3, (1965), 7—13.
12. Machu, W. Werkstoffe unde Korrosion, 4, 1965), 14—19.
13. Ratinov, V. B. ș.a. Promîșlenoe stroitelstvo, 7, (1970), 13—15.
14. * * * Normativ pentru executarea lucrărilor din beton și beton armat, C 140—71.
15. Steopoe, A., Moldovan, V. Durabilité des betons. Colloque RILEM, Prague, 1961.
16. Moldovan, V. Revue des Materiaux de Construction, 370, (1963), 98—100.
17. Venuat, M. Materiaux et Construction, 1, (1973), 156.
18. Wolhuter, C. W., Turkstra, J., Morris, R. M. Buletin RILEM, 39, (1974), 201—205.
19. Sufrin, I., Moldovan, V. ș.a. Bul. Inst. Constr. XIII, 1, (1970), 171—178.
20. Sufrin, I., Moldovan, V. ș.a. Bul. Inst. Constr. XI, 2, (1968), 111—119.
21. Sufrin, I., Moldovan, V. ș.a. Bul. Inst. Constr. XIII, 1, (1970), 179—196.
22. Rosenfeld, I. Himiceskaia Nauka i promîșlenosti, 4. (1958), 64.
23. Machu, W. Werkstoffe und Corrosion, XIV, 4, (1973), 273—280.
24. Frumkin, A. J. Electrochem. Soc. 107, (1960), 461.
25. Hackerman, N., Hurd, R. Intern. Congr. Metallic Corrosion, Londra, (1961), 166—168.
26. Moskvin, V. M. *Korozia jelezobetona i metodi zașciti.* Stroizdat, Moskva, 1959.
27. Moskvin, V. M. *Trescini v jelezobetone i korozia armaturi.* Stroizdat, Moskva, 1971.

28. Legault, R. A., Walker, M. S. Corrosion, 9, (1964), 282—288.
29. Sarapin, I. G. Prom. Stroit. 12, (1958), 21—23.
30. Nurse, R. W. Colloque RILEM, Moscou, 1964, Rap. général.
31. Abber, M. G., Vivian, H. E. Australian J. Appl. Sc., 3, (1961), 339, 4, (1961), 435.
32. Drimus, I., Adamache, I., Ludosan E., *Inhibitori de coroziune*, Editura tehnică, București, 1968.

8. PULBERI MINERALE

8.1. DEFINIȚIE. CLASIFICARE

Pulberile minerale sînt materiale solide, insolubile în apă, cu un mare grad de dispersie, care se introduc în beton sau în ciment în proporții variabile în funcție de scopul urmărit.

Modul lor de acțiune este diferit în funcție de natura lor; unele produse sînt considerate practic inerte față de ciment (calcar, argile, var hidratat) altele au întărire proprie (zguri bazice de furnal) sau au proprietăți puzzolanice (adaosuri hidraulice).

Utilizarea lor în proporții variabile, fie la fabricarea cimenturilor, fie la prepararea betonului fac ca astfel de produse să fie privite sau ca aditivi sau ca adaosuri. În acest capitol vor fi tratate pulberile minerale prin prisma folosirii lor ca aditivi la prepararea betonului. Din acest punct de vedere pulberile minerale se manifestă în principal (și se utilizează) fie prin modificarea favorabilă a proprietăților reologice ale amestecurilor proaspete — pulberi minerale *plastifiante* fie prin *reducerea expansiunii în reacția alcalii-agregate reactive.*

8.2. PRINCIPALE TIPURI DE PULBERI MINERALE

8.2.1. Adaosuri hidraulice

8.2.1.1. Compoziția chimică și structura adaosurilor hidraulice. Adaosurile hidraulice sînt materiale care în stare fin măcinată și la temperatura normală fixează hidroxidul

de calciu în prezența apei cu formare de compuși stabili cu proprietăți hidraulice. Substanțele active din compoziția adaosurilor hidraulice sînt compuși silicioși și aluminoși a căror reacție cu varul se mai numește și reacție puzzolonică, astfel de materiale numindu-se și puzzolane.

Produsele de origine vulcanică (tufurile vulcanice) constituie categoria cea mai importantă. În timpul erupțiilor vulcanice lava proiectată în atmosferă se răcește brusc și rămîne cu o structură sticloasă. Măcinate fin se numesc trasuri. Compoziția lor chimică variază în limite largi (tabelul 8.1). Compușii chimici principali ai tufurilor vulcanice sînt [1]: bioxidul de siliciu și aluminosilicați de tipul feldspaților: ortoclaz anortit sau compuși cristalini ca: leucit, augit, biotit, titanit, cuarț, calcit, hornblendă etc. Întrucît astfel de materiale au suferit alterări în timp se apreciază că ele conțin aluminosilicați cu caracter zeolitic. Toate adaosurile hidraulice naturale conțin și o proporție de apă legată chimic. Cercetări microscopice și roentgenografice asupra structurii și compoziției de fază arată că tufurile vulcanice sînt alcătuite din faze sticloase în proporții de la 40 la 95% și restul faze cristaline.

Adaosurile hidraulice de natura organică s-au format prin depunerea unor schelete silicioase de diatomee. *Diatomitul* este o rocă formată din schelete de diatomee cu dimensiuni 1 . . . 10 μm cu compoziție chimică variabilă (tabelul 8.2). Componentul principal este opalul, care conține pînă la 10% apă, alături de care se găsește cristobalit. Prin calcinare la temperatură pînă la 800°C valoarea hidraulică a diatomitului crește ca rezultat al arderii substanțelor organice, a deshidratării compușilor hidratați.

Cenușile de termocentrală sînt reziduuri de la arderea cărbunilor în termocentrale. Partea fină a cenușilor este antrenată de gazele de ardere (cenuși zburătoare) și reținută prin procedee uscate (electrofiltre) sau umede (perdea de apă). Datorită arderii în suspensie reacțiile chimice se desfășoară în cea mai mare parte separat în granule și de aici rezultă marea variație a compoziției chimice și mineralogice de la o termocentrală la alta (tabelul 8.3) și o variație a compoziției chimice și mineralogice pe fracțiuni. Printre componenții mineralogici identificați sînt: substanța cărbunoasă (0—3%), cuarț, mulit, silimanit, silicat bicalcic aluminați de calciu,

Tabelul 8.1

Denumirea adaos.	P.C. %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Na_2O %	K_2O %	T_1O_2 %	SO_3 %
Tras de Dej	—	62,52	11,62	1,84	6,56	0,72	3	—	—	—
Tras de Slănic	—	65,44	10,85	1,63	4,64	0,46	3,5	—	—	—
Tras Renanian	8,5	54,8	17,2	4,4	2,3	0,9	2	3,8	0,6	0,1
Tras Bavarian	14,5	57,0	10,9	5,6	6,0	2,2	1,8	1,5	0,5	0,2
Tras italian Roma	9,6	44,1	17,3	10,7	12,0	2,0	1,4	3,4	—	—
USA tras Rhyolitic	3,4	65,7	15,9	2,5	3,4	1,3	5,0	1,9	—	—
Tuf din Crimeea	11,7	70,1	10,7	1,0	2,5	0,3	3,7	—	—	—
Pămînt de Santorin	4,9	63,2	13,2	4,9	4,0	3,9	3,9	2,6	1,0	0,7

Tabelul 8.2

Compoziția chimică / Felul material	P.C., %	SiO_2, %	Al_2O_3, %	Fe_2O_3, %	CaO, %	MgO, %	Alcalii %	Autor
Diatomit R.S.R.	—	80—85	3—7	1—4	1—2	1—2	1—2	N. Mihail
Diatomit SUA (brut)	8,3	86	2,3	1,8	urme	0,6	0,4	F. M. Lea
Diatomit SUA (ars)	0,4	69,7	14,7	8,1	1,5	2,2	3,2	
Diatomit (Briansk)	6,8	83,1	8,2	2,7	1,4	1,1	0,2	H. Kühl
Diatomit (Roma)	2,80	92	1,90	1,5	0,30	0,40	0,30	P. Medici

Tabelul 8.3

Proveniența	Umiditatea %	CO_2 %	Substanțe combustibile %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	SO_3 %	Sulf din sulfuri %	TiO_2 %	Na_2O %	K_2O %
Ișalnița	0,35	0,03	0,97	39,35	18,60	8,83	9,39	2,80	0,77	0,03	0,77	0,02	0,44
	0,39	0,35	2,62	49,2	22,80	14,0	12,6	4,0	5,90	2,72	0,82	1,50	1,77
Paroșeni	0,25	0,30	1,39	49,5	22,60	8,11	3,50	0,85	0,81	0,01	1,02	0,50	1,65
	0,53	0,59	2,64	49,2	28,7	11,3	5,18	1,78	1,77	0,26	1,10	0,96	1,96

feriți de calciu, CaO, MgO, sulfați de: Ca, K, Na, și o proporție de sticlă cuprinsă între 45 și 65% [2].

8.2.1.2. **Procese chimice la întărirea lianților cu adaosuri hidraulice.** Compoziția chimică și structura fizică variată a acestor adaosuri generează cauze diferite ale activității lor.

Adaosurile de tipul tufurilor vulcanice își bazează activitatea în principal pe reactivitatea substanțelor necristaline provenite prin alterarea mineralelor sau prin deshidratarea compușilor și care avînd și o mare suprafață specifică interacționează cu hidroxidul de calciu cu formarea unor compuși stabili.

Activitatea adaosurilor în compoziția cărora predomină bioxidul de siliciu amorf cu o mare suprafață specifică (diatomit, tripoli, șistoff etc.) se datorește în mare măsură atît energiei superficiale mari a adaosului cît și structurii reactive a bioxidului de siliciu care reacționează cu $Ca(OH)_2$ cu formare de hidrosilicați de calciu slab bazici cu un mare grad de dispersie:

$$2\left[\begin{array}{c}|\\-Si-OH\\|\end{array}\right]+Ca(OH)_2 \rightleftarrows \left[\begin{array}{c}|\\-Si-O-\\|\end{array}\right]_2 Ca+2H_2O$$

În același timp, din cauza ruperii legăturilor —Si—O—Si—, în tetraedri de bioxid de siliciu, ca urmare a hidrolizei, se formează grupări noi de —Si—OH care asigură desfășurarea mai departe a reacției.

Adaosurile hidraulice provenite din materiale argiloase calcinate își bazează activitatea pe existența în compoziția lor a metacaolinitului și a aluminei active. Prin reacția cu $Ca(OH)_2$ se formează o proporție mare de hidroaluminați de calciu hexagonali de tipul C_4AH_{13} sau C_2AH_8 care în timp se transformă în C_3AH_6 cubic. Folosirea unor astfel de adaosuri în cimenturi expuse agresivităților sulfatice este contraindicată.

8.2.2. Argile

Argilele sînt roci sedimentare cu un mare grad de dispersie constituite dintr-un amestec complex de minerale argiloase și minerale accesorii (cuarț, feldspat, mică, carbonați, com-

puşi cu fier etc.). Mineralele argiloase sînt în esenţă silicaţi de aluminiu hidrataţi care după structura lor pot fi pseudocristalini (formaţi din geluri de opal, hidrargilit, diaspor) şi cristalini. Mineralele argiloase cristaline au un habitus fibros sau tubular (minerale filitice). Principalele minerale argiloase filitice sînt: caolinitice ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$), haloizitice ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O + H_2O$), montmorillonitice ($4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O$), ilitice (cu structura asemănătoare cu a montmorillonitului — dar avînd un sfert din ionii de Si^{4+} substituiţi cu ioni de Al^{3+}).

Toate mineralele argiloase sînt formate din foi elementare cu grosimi de la 7 Å (caolinit) la 9,6 Å (montmorillonit). Structura lor lamelară, gradul mare de dispersie, caracterul electronegativ (în prezenţa apei) şi hidrofilia lor, le dă caracteristici tehnice specifice.

Particula de argilă încărcată electric poate fi asimilată cu un „macroanion" care în contact cu un electrolit adsoarbe cationi formînd un „nor ionic" şi care hidratîndu-se atrage moleculele de apă, influenţînd plasticitatea argilelor. Capacitatea de adsorbţie a argilelor pentru cationii mai des întîlniţi este în ordinea: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+$. De aici rezultă schimbul de ioni între macroanionul argilelor şi ionii din apă.

Fluidizarea argilelor este condiţionată de valoarea potenţialului electrocinetic (v. fig. 3.3). Este cunoscută acţiunea fluidizantă a unor electroliţi: NaOH, Na_2CO_3, Na_2SiO_3 în proporţii limitate. Prezenţa ionilor cu valenţă ridicată Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, produc coagularea.

Capacitatea liantă a argilelor este un rezultat al structurii, al gradului mare de dispersie şi ca urmare a forţelor libere de suprafaţă mari. Forţele de tensiune superficială γ de la suprafaţa unor particule de argilă (fig. 8.1) se descompun în două componente γ_1 şi γ_2. Componentele din plan γ_2 anulîndu-se două cîte două, forţele normale dau o rezultantă care determină o comprimare şi o coeziune a particulelor din sistem.

Plasticitatea argilelor este rezultatul deplasării straturilor cu menţinerea coeziunii între ele prin pelicule de apă adsorbită, ale căror proprietăţi sînt în funcţie şi de natura complexului adsorbit. Plasticitatea este în mare măsură determinată de suprafaţa specifică foarte mare: 100 000 — 200 000 cm^2/g, încît majoritatea particulelor au dimensiuni sub 1—2 μm ceea ce determină apariţia proprietăţilor coloide cu proprietăţi *tixotrope*, proprietate ce se manifestă intens pentru argilele montmorillonitice.

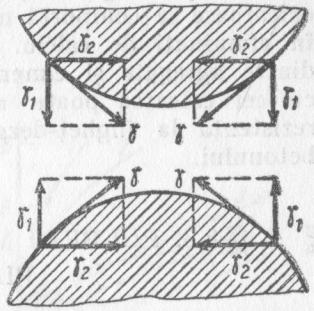


Fig. 8.1. Componentele forţelor de tensiune superficiale la suprafaţa particulelor de argilă.

Prin încălzire moderată suprafaţa specifică a argilelor creşte în măsură mai mare iar proprietăţile de adsorbţie, umflare la umezire, plasticitate, tixotropie sînt accentuate. Industrial se obţin astfel de produse cu proprietăţi coloide care sînt vîndute în comerţ cu diferite numiri comerciale şi sînt utilizate în lucrări de impermeabilizare, etanşeizare, lucrări de injectare etc.

Permeabilitatea la apă a argilelor este foarte mică practic nulă (coeficientul de permeabilitate $K = 10^{-7} \ldots 10^{-12}$ cm/s) din cauza dimensiunilor foarte mici ale porilor şi a apei puternic adsorbite care colmatează spaţiile libere.

Introducerea în mortare şi betoane a unor cantităţi mici de argilă (amestecate cu cimentul) îmbunătăţesc plasticitatea, coeziunea şi impermeabilitatea betoanelor păstrate permanent în medii umede.

8.2.3. Calcare

Calcarul fin măcinat adăugat în ciment sau în beton nu se comportă ca un material întrutotul inert datorită adeziunii puternice a produselor de hidratare ale cimentului la suprafaţa sa prin fenomenul de epitaxie (v. fig. 1.34). Calcitul prezintă o reţea cristalografică asemănătoare cu a $Ca(OH)_2$ ceea ce

permite o bună adeziune. Adeziunea depinde şi de natura calcarului şi a gradului său de metamorfozare [3]. Prin epitaxie se formează şi noi compuşi chimici, carboaluminat de calciu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$, care apare direct pe granulele de calcar prelungind reţeaua cristalină a acestuia. Adaosurile calcaroase se comportă mai bine în cimenturile mai bogate în aluminaţi de calciu. Datorită unei mai bune adeziuni dintre agregate şi ciment la substituirea nisipului silicios cu cel calcaros poate mări gradul de impermeabilitate, rezistenţa la îngheţ-dezgheţ şi rezistenţele mecanice ale betonului.

8.3. PULBERI MINERALE CA ADITIVI PLASTIFIANŢI

Pulberile minerale pot modifica în limite largi proprietăţile betonului în funcţie de natura lor şi de compoziţia betonului. Materiale fin măcinate ca: nisip cuarţos, calcar, cenuşi de termocentrală, pot corecta (completa) granulozitatea agregatelor minerale utilizate, cu consecinţe pozitive asupra gradului de impermeabilitate şi a rezistenţelor mecanice ale betoanelor mai ales în cazul dozajelor în ciment mai scăzute. Pentru o granulozitate judicioasă înlocuirea cimentului cu materiale pulverulente inerte chimic nu poate îmbunătăţi gradul de impermeabilitate sau rezistenţele mecanice ale betonului.

Produse ca: bentonita, diatomitul, tras-gelul şistoff, se adaugă în proporţii de 2—5% (faţă de ciment) în compoziţia betoanelor pentru a micşora coeficientul de segregare al acestora, pentru păstrarea omogenităţii în timpul transportului şi a punerii în lucrare concomitent cu îmbunătăţirea gradului de impermeabilitate al betoanelor întărite păstrate în mediu umed.

Unele pulberi minerale modifică sensibil proprietăţile reologice ale amestecurilor [4, 5] aşa cum rezultă şi din cercetările efectuate de noi şi prezentate în fig. 8.2 şi 8.3.

Din graficele prezentate rezultă că în timp ce pulberile minerale inerte chiar foarte fin măcinate (nisip silicios măcinat, calcar măcinat) influenţează cel mult viscozitatea plastică, pulberile minerale active (tras) sau cu o mare suprafaţă specifică şi puternic hidrofile (argile) măresc mult şi tensiunea limită de curgere. Pulberile minerale care îmbunătăţesc coeziunea betonului (v. § 2.2.1.) se numesc *pulberi minerale plastifiante.*

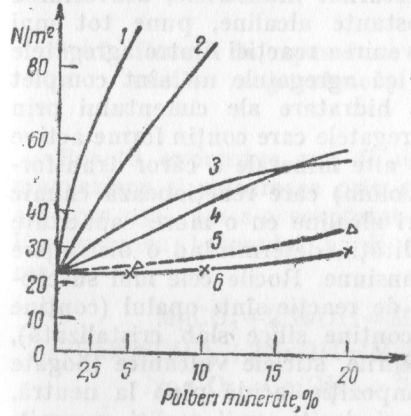


Fig. 8.2. Influenţa pulberilor minerale asupra limitei de curgere a suspensiilor de ciment (apă/liant=0,35):

1 — argilă bentonitică; *2* — argilă caolinitică; *3* — cenuşă termocentrală cu suprafaţa specifică 7 000 cm²/g; *4* — tras cu suprafaţa specifică 6 000 cm²/g; *5* — nisip silicios cu suprafaţa specifică 7 200 cm²/g; *6* — calcar cu suprafaţa specifică 9 000 cm²/g.

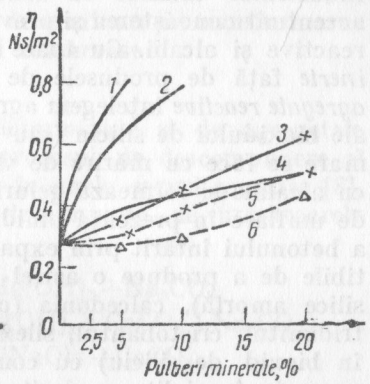


Fig. 8.3. Influenţa pulberilor minerale asupra viscozităţii plastice a suspensiilor (apă/liant=0,35):

1 — argila bentonitică *2* — argilă caolinitică; *3* — cenuşă de termocentrală; *4* — tras; *5* — calcar; *6* — nisip.

8.4. FOLOSIREA ADAOSURILOR HIDRAULICE ÎN SCOPUL DIMINUĂRII EXPANSIUNII PROVOCATE DE REACŢIA ALCALII-AGREGATE REACTIVE

8.4.1. Reacţia alcalii-agregate reactive

Cu toate că pentru reducerea expansiunii alcalii-agregate reactive adaosurile hidraulice se utilizează în proporţii mai mari, ele trebuie considerate ca aditivi ţinînd seamă de

procesele fizico-chimice, de modul de folosire și de scopul urmărit.

Agregatele utilizate în compoziția mortarelor și betoanelor trebuie să fie curate, sănătoase, rezistente și să nu conțină agregate reactive. Restrîngerea resurselor de agregate, folosirea agregatelor locale, a resturilor industriale, dezvoltarea industriilor chimice cu substanțe alcaline, pune tot mai accentuat cunoașterea și prevenirea reacției dintre agregatele reactive și alcalii. Cu toate că agregatele nu sînt complet *inerte* față de produsele de hidratare ale cimentului prin *agregate reactive* înțelegem agregatele care conțin forme active ale bioxidului de siliciu (sau alte minerale a căror transformare se face cu mărire de volum) care reacționează chimic cu alcaliile și formează geluri alcaline cu o mare capacitate de umflare în prezența umidității, determinînd o distrugere a betonului întărit prin expansiune. Rocile cele mai susceptibile de a produce o astfel de reacție sînt: opalul (conține silice amorfă), calcedonia (conține silice slab cristalizată), tridimitul, cristobalitul, silexurile, sticlele vulcanice (bogate în bioxid de siliciu) cu compoziție acidă pînă la neutră, prezente în riolite, andezite și dacite, unii zeoliți, anumiți constituenți ai unor filite.

Feldspații care se întîlnesc în roci granitice, porfirice, bazaltice în procesul de alterare pot forma gel de silice după reacția:

$$6SiO_2Al_2O_3 \cdot Na_2O + H_2O + CO_2 \rightarrow 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O + Na_2CO_3 + 4SiO_2$$

Descompunerea mai energică a feldspaților duce la formarea unor geluri de SiO_2 și Al_2O_3. Existența feldspaților se pune în evidență fie microscopic, fie după pierderea în greutate prin fierbere cu o soluție 10% de H_2SO_4 la 80°C.

Șisturile alcaline pot, de asemenea, determina o expansiune în beton și de aceea, înainte de utilizare, se determină stabilitatea acestora prin tratarea fracțiunii sub 5 mm cu apă fierbinte (sau cu o soluție alcalină de sodă sau potasă 1%) timp de 12 ore și prin măsurarea echivalentului în nisip.

Bioxidul de siliciu din agregatele reactive interacționează cu alcaliile și cu $Ca(OH)_2$ din beton cu formare de geluri [6, 7]:

$$SiO_2 + NaOH + Ca(OH)_2 + H_2O = n_1Na_2O \cdot n_2CaO \cdot n_3SiO_2 \cdot n_4H_2O$$

Acțiunea expansivă depinde de compoziția gelului silicios și este cu atît mai intensă cu cît este mai bogat în alcalii.

Pentru împiedecarea acestei reacții în beton, se limitează conținutul cimentului în alcalii la mai puțin de 0,60% echivalent în Na_2O (% Na_2O + 0,658 · % K_2O).

8.4.2. Reacții de expansiune determinate de transformarea rocilor magneziene și calcaroase

Reacții expansive pot fi determinate și de agregatele magneziene și calcaroase prin procesul de descompunere al acestora așa cum s-a constatat în unele cazuri practice [8]. Expansiunea betonului ar fi determinată de următoarele reacții:

$$MgCO_3 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2CO_3$$
$$CaMg(CO_3)_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2CO_3$$
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

Expansiunea este un rezultat al transformării cristalelor de dolomită, care se produce cu o mărire de volum de ≈15% și al apariției unor produse coloide în porii cărora se exercită o presiune osmotică. Prezența alcaliilor creează condițiile desfășurării reacțiilor de descompunere a rocilor magneziene și calcaroase iar la sfîrșitul transformărilor alcaliile se regenerează. Prezența argilei la suprafața granulelor determină o absorbție a alcaliilor spre interior, intensificînd reacțiile de descompunere și de expansiune.

8.4.3. Metode de determinare a reactivității agregatelor

Determinarea reactivității agregatelor se face prin metode microscopice, chimice, tehnice.

Metoda chimică. Caracterizarea reactivității alcaline a agregatelor se bazează pe determinarea conținutului în acid silicic chimic activ din agregate, solubil într-o soluție de NaOH 1 n.

Pentru determinarea, prin metoda sferturilor se ia o probă medie din agregat se mojarează încît să treacă complet prin sita 0315 reținîndu-se pentru determinare fracțiunea materialului care rămîne pe sita 016. Se iau 25 g material uscat la 105°C și se introduc într-un vas de teflon, se adaugă 25 ml NaOH 1 n se închide cu capacul și vasul se menține 24 ore pe baia de apă cu o temperatură de 80±1°C. După 24 ore vasul respectiv se răcește 15 min cu apă la temperatura de 18—20°C apoi soluția se filtrează printr-un filtru Schott sau printr-un creuzet filtrant de porțelan.

Determinarea acidului silicic din filtrat după metoda ASTM 289-66 se face fotocolorimetric sub formă de heteropoliacid silico-molibdenic obținut prin tratarea filtratului cu o soluție apoasă 10% molibdat de amoniu (89 g molibdat de amoniu se dizolvă în 800 ml apă și se adaugă 62 ml acid sulfuric 98%, soluția obținută diluîndu-se după răcire pînă la 1 l). În scopul determinării se iau 0,3—0,5 ml filtrat care se introduc într-un balon cotat de 100 ml în care se adaugă 70—80 ml apă distilată și 2,5 ml soluție molibdat de amoniu. După 10 min se adaugă 2,5 ml acid tartric 28%, se omogenizează iar peste 5 min se adaugă 2 ml soluție reducătoare (2,4 g sulfit de sodiu, 0,2 g eucogen, 14 g metabisulfit de potasiu dizolvate în apă distilată încît să formeze 100 ml soluție). Balonul se umple cu apă distilată pînă la semn. Peste 15 min soluția se fotometrează în cuve de 10 mm grosime folosind filtre roșii.

Aprecierea reactivității agregatelor după conținutul în acid silicic al soluției de analizat se determină pe baza trasării curbelor calibrate folosind soluții etalon care separă domenii, ca în fig. 8.4. Soluțiile etalon se prepară în baloane cotate de 100 ml în care se introduc 0,1—0,8 ml silicat de sodiu cu un conținut de 5,2 mmoli SiO_2/l. În fiecare balon se introduc reactivii în condițiile descrise anterior.

Conținutul în acid silicic solubil care a trecut în filtrat prin tratarea agregatului cu soluție de NaOH exprimat cu SiO_2 în mmoli/l se calculează cu formula:

$$SiO_2 = \frac{c}{V} 100$$

în care:

c este concentrația soluției fotometrate, în mmoli/l;

V — volumul soluției de analizat, în ml.

După STAS 5440-70 determinarea silicei solubile prin reducerea concentrației soluției de hidroxid de sodiu se efectuează în felul următor:

Se iau 10 cm³ din filtratul obținut după fierbere și răcire și se diluează cu apa distilată pînă la 200 cm³ din care se iau 20 cm³ și se titrează cu o soluție de acid clorhidric 0,05 n în prezență de fenolftaleină pînă la decolorare. Reducerea concentrației soluției de hidroxid de sodiu (mmol/l), r_c, se calculează cu formula:

$$r_c = \frac{f(V_3 - V_2) \cdot 1\,000}{V_1} \quad [\text{mmoli/dm}^3]$$

în care:

V_2 este volumul de acid clorhidric 0,05 n utilizat la titrarea probei, în cm³;

V_3 — volumul soluției de acid clorhidric utilizat la titrarea probei martor, în cm³;

V_1 — volumul soluției diluate luate pentru determinare (20 cm³);

f — factorul soluției de acid clorhidric utilizate.

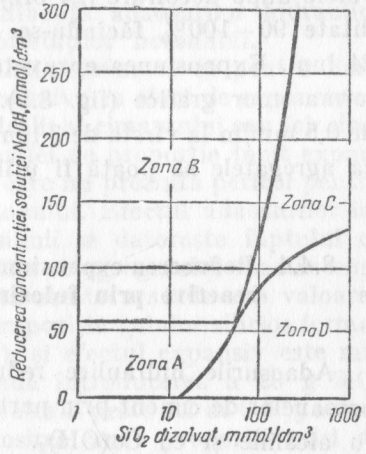


Fig. 8.4. Aprecierea reactivității agregatelor minerale prin metoda chimică:

Zona *A* — agregate nereactive; zona *B* — agregate în general nereactive; zona *C* — agregate cu reactivitate potențială; zona *D* — agregate nocive.

Dintr-un volum de soluție filtrat se determină apoi gravimetric silicea combinată. Reactivitatea chimică a agregatului se apreciază pe baza graficului din fig. 8.4.

Metoda tehnică. Metoda tehnică (ASTM C. 289-57) se bazează pe determinarea expansiunii mortarelor de ciment, măsurată pe epruvete 25,5 ×25,5 ×285 mm, cimentul avînd un conţinut în alcalii mai mare de 0,80% (echivalent Na_2O).

În acest scop se confecţionează mortare 1 : 2,25 folosind agregat sortat pe fracţiuni cuprinse între 0,16 . . . 5 mm epru-

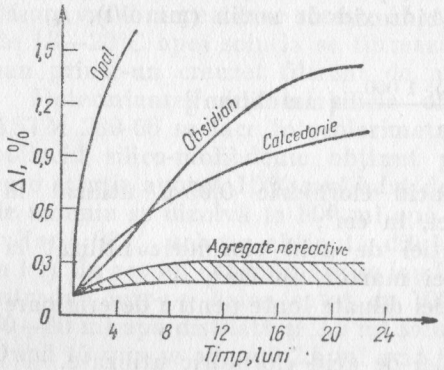


Fig. 8.5. Variaţia dimensională a epruvetelor din mortar de ciment utilizînd diferite agregate.

vetele după decofrare (24 ore) fiind păstrate la 38°C şi umiditate 90—100% făcîndu-se determinări la 3, 6, 9, 12 şi 24 luni. Expansiunea epruvetelor în timp se reprezintă sub forma unor grafice (fig. 8.5). Ea trebuie să fie mai mică de 0,5 mm/m la vîrsta de 3 luni şi de 1 mm/m la 6 luni pentru ca agregatele să poată fi utilizate.

8.4.4. Reducerea expansiunii în reacţia alcalii — agregate reactive prin folosirea adaosurilor hidraulice

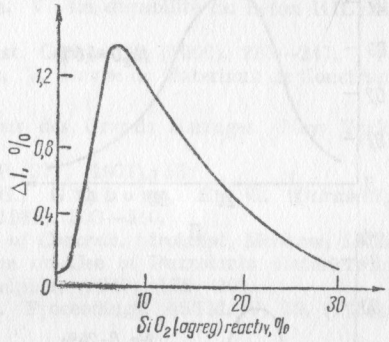
Adaosurile hidraulice reduc expansiunea mortarelor şi betoanelor de ciment prin participarea lor la reacţiile chimice cu alcaliile şi cu $Ca(OH)_2$.

Se consideră că cea mai mare expansiune o determină un procent de aproximativ 10% agregate reactive aşa cum rezultă din fig. 8.6 pentru vîrsta de 224 zile [9].

Cercetările efectuate [7] arată însă că zona periculoasă de agregate reactive se lărgeşte pe măsură ce creşte conţinutul în alcalii (fig. 8.7, *a*, *b*, *c*).

În fig. 8.8 este prezentată influenţa calitativă a reacţiei alcalii-agregate reactive cu efect de expansiune (fig. 8.8, *a*) asupra rezistenţei la compresiune (fig. 8.8, *b*), a rezistenţei

Fig. 8.6. Influenţa procentului de agregate reactive asupra expansiunii.



la întindere (fig. 8.8, *c*) şi influenţa adaosurilor hidraulice asupra expansiunii şi a proprietăţilor betonului.

Din cele prezentate mai înainte rezultă că pentru limitarea reacţiei alcalii-agregate reactive cu efect de expansiune, trebuie limitat conţinutul în alcalii al cimentului sau folosirea adaosurilor hidraulice într-o astfel de proporţie încît expansiunea să fie limitată la valori care nu prezintă pericol pentru proprietăţile mecanice ale betonului. Efectul adaosurilor hidraulice de limitare a expansiunii se datoreşte faptului că prin mărirea suprafeţei specifice a agregatului reactiv concentraţia în alcalii la suprafaţa acestora scade sub valoarea critică iar pe de altă parte compoziţia gelului silicios format devine mai bogată în $Ca(OH)_2$ şi efectul expansiv este mai redus. De obicei, se recomandă introducerea a 20 g SiO_2 reactiv pentru fiecare gram de alcalii peste cel de 0,6% admis [9]. Trebuie subliniat că folosirea unor proporţii mici de adaosuri hidraulice în beton poate uneori intensifica reacţia alcalii-adaos, mărind expansiunea [10, 11].

Unele substanţe tensioactive antrenatoare de aer sau fluidizante reduc expansiunea. Sărurile de litiu (costisitoare)

în proporție de 1% și sărurile de bariu (fiind insolubile în apă trebuie bine omogenizate în ciment) în proporție de 2—7% au determinat o scădere a expansiunii mortarelor și betoanelor de ciment [12].

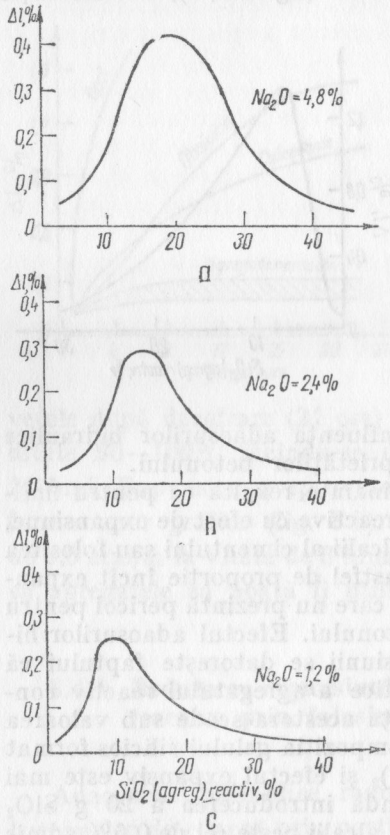


Fig. 8.7. Dependența expansiunii mortarelor de ciment de conținutul în alcalii al cimentului și de procentul de agregate reactive.

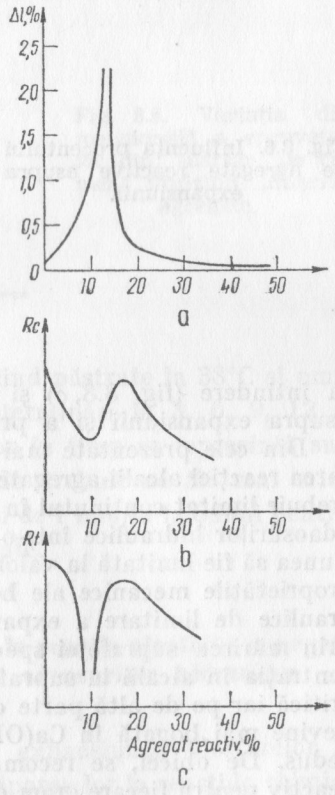


Fig. 8.8. Corelația între expansiunea epruvetelor (*a*), rezistența la compresiune (*b*) și rezistența la întindere (*c*) a mortarelor și a betoanelor.

BIBLIOGRAFIE

1. Teoreanu, I., Moldovan, V. ș.a. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici.* Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
2. * * * Utilizarea cenușilor rezultate la termocentrale. Referat Inst. Cercetări Mater. de constr., 1964.
3. Steopoe, A., Moldovan, V. La durabilité du béton RILEM, Prague, (1962), 329.
4. Moldovan, V. Buletin Inst. Constr., 7, (1960), 235—247.
5. Steopoe, A., Moldovan, V. Revue de Materiaux de Construction, 535, (1960), 83—89.
6. Steopoe, A. VIème Congres des Grands Barrages. New York 1958, Question 23.
7. L'Hérmite, R. A.I.T.B.T.P. 277, (1971), 53.
8. Robert, F., Legefet, E., Gibbons, E. V., *Durability of Concrete.* RILEM, Prague, (1962), 303—310.
9. Neville, A. M. *Propertiers of Concrete.* Stroizdat, Moskow, 1972.
10. Stanton, T. E. Symposium on Use of Puzzolanic Materiels in Mortars and Concretes. Philadelphia, (1949), 178—201.
11. Popper, L., Mather, B. Proceedings, ASTM, V, 59, (1959), 1178—1203.
12. A.C.I. Committee. 212. J.A.C.I. Proceedings 9, (1971), 671.

9. ADITIVI DIVERȘI

În această categorie sînt descriși aditivi care nu au fost cuprinși în capitolele 3—8 și care se utilizează în betonul greu în cazuri mai particulare sau se utilizează la fabricarea betonului celular.

9.1. ADITIVI CARE MĂRESC REZISTENȚA LA ACȚIUNI BIOLOGICE: SUBSTANȚE FUNGICIDE, BACTERICIDE ȘI INSECTICIDE

Aditivii din această categorie sînt substanțe chimice utilizate în compoziția betoanelor și mortarelor cu scopul de a conferi acestora proprietăți fungicide, bactericide și insecticide sau de a îmbunătăți aceste proprietăți.

Utilizarea unor astfel de aditivi se întîlnește în construcția pereților, a pardoselilor, planșeelor din spitale, școli, creșe, grădinițe, în industria hîrtiei, textilă, alimentară, piscine, conducte de alimentare cu apă potabilă etc.

Bacteriile pot distruge betonul deoarece multe au în constituția lor sulf, iar sulful și hidrogenul sulfurat sînt oxidați în sulfați, care degradează betonul prin expansiune. Bacilii nitrificanți transformă compușii cu amoniac în azotați și secretă acid lactic și acid butiric. După datele obținute pînă în prezent se pare că betonul cu polimeri organici este mai ușor atacat de microorganisme.

Substanțele cu o acțiune fungicidă, bactericidă și insecticidă utilizate în betoane sînt: alcooli polihalogenați [1], emulsii dieldrinice [2] sau compuși cu cupru [3], fluosilicat

de zinc [4]. Astfel de substanțe se adaugă în proporție de 0,1 la 5% (față de ciment) în funcție de natura aditivului și de condițiile de exploatare a betonului. Procente mai mari din astfel de aditivi influențează rezistențele mecanice iar unii corodează armătura de oțel (fluosilicatul de zinc) o parte din acești aditivi au o eficientă temporară, funcție de solubilitatea lor și de condițiile de exploatare.

9.2. SUBSTANȚE SPUMANTE ȘI SUBSTANȚE GENERATOARE DE GAZE

Substanțele și produsele din această categorie sînt constituenți obligatorii ai amestecului de materii prime pentru betonul celular. Prin proporția adăugată și prin procesele fizico-chimice care stau la baza acțiunii lor, justifică tratarea lor ca aditivi.

Substanțele din această categorie se adaugă în amestecul de materii prime a betonului celular în timpul malaxării, în scopul creerii unei porozități mari (60—70%), uniforme și fine (dimensiunea porilor sub 1 mm), în structura acestuia. După modul de creere a porozității se deosebesc spumobetoane și gazbetoane.

9.2.1. **Substanțe spumante**

Substanțele generatoare de spumă sînt *substanțe tensioactive* care ușurează dispersarea aerului sub formă de bule sferice (v. § 4.2.2 și fig. 4.5, *a* și 4.5, *b*). Substanțele spumante utilizate sînt variate, produsele fabricate fiind pe bază de: cheratină hidrolizată (spumogen), săpun de colofoniu, saponină, sulfoaluminat naftenic etc.

Din cauza porozității mari și neuniforme pe care astfel de substanțe o creează în betonul celular, spumobetoanele sînt tot mai puțin utilizate, fiind înlocuite cu gazbetoane cu proprietăți superioare ca o consecință a porozității mai fine și uniforme.

9.2.2. **Substanţe generatoare de gaze**

Pulberile metalice ca: Al, Zn, Mg, fin măcinate, introduse la malaxarea materiilor prime reacţionează cu $Ca(OH)_2$ cu degajare de hidrogen şi creerea unei porozităţi fine şi uniforme în betonul celular:

$$2Al + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3H_2$$

Pulberea de aluminiu utilizată frecvent are o suprafaţă specifică cuprinsă între 5 000 şi 7 000 cm^2/g. Pentru a avea o stabilitate la depozitare şi transport se acoperă din fabricaţie cu un strat subţire de parafină care la utilizare se îndepărtează. Viteza şi durata de degajare a hidrogenului depind de: natura cimentului, proporţia şi proprietăţile pulberii metalice, proporţia de apă, temperatură, curba de stingere a varului (în compoziţia betonului celular se adaugă procente variabile de var nestins). Se consideră că este necesar de două ori mai multă pulbere de aluminiu la +4°C decît la 20°C pentru aceeaşi expansiune. Pe timp rece se poate grăbi viteza de formare a gazului (pentru ca amestecul să nu se taseze înainte de expansiune) prin încălzire, prin adaos de NaOH, $Ca(OH)_2$, fosfat trisodic. Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor betonului celular se pot adăuga şi alţi aditivi: fluidizanţi, modificatori de priză etc.

Compoziţia unui beton celular pe bază de nisip-ciment-var fabricat în ţara noastră constă din (la 1 m^3): nisip silicios fin măcinat — 300—500 kg; ciment: 150—160 kg; var măcinat — 40—50 kg; ghips măcinat — 30—40 kg; apă la preparare — 400 l; pulbere de aluminiu — 0,250—0,350 kg; temperatura de turnare a amestecului este de 45—55°C.

9.3. ADITIVI CARE PRODUC EXPANSIUNEA CONTROLATĂ A BETONULUI

Aditivii din această categorie introduşi în beton produc în timpul întăririi acestuia o expansiune controlată fie prin expansiunea lor proprie, fie în urma reacţiei cu constituenţii

cimentului în curs de hidratare. Ei se utilizează în betonul simplu, în betonul armat şi în betonul precomprimat cu scopul de a compensa contracţia betonului sau pentru a produce o expansiune controlată reziduală a acestuia. Pentru betoanele precomprimate se poate produce o precomprimare însemnată a armăturii prin expansiunea unor betoane cu dozaje suficient de ridicate în ciment.

Efectul aditivilor care produc expansiunea controlată a betonului este prezentat în fig. 9.1 din care rezultă că se pot obţine betoane cu contracţie compensată (curba b) care la vîrsta de 28 de zile mai prezintă încă o mărire de volum de 0,02—0,1% şi betoane cu expansiune controlată (expansive, curba c) care la vîrsta de 28 de zile au o mărire de volum de 0,1—0,5%. Variaţiile de volum se determină în condiţii stabilite: 7 zile în mediu umed apoi în mediu uscat.

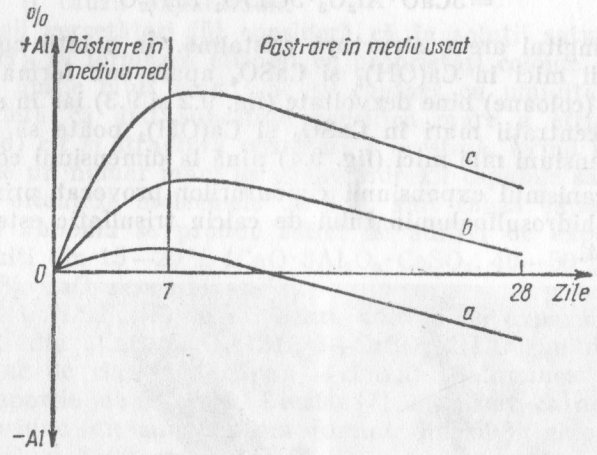


Fig. 9.1. Variaţiile dimensionale ale betoanelor cu: ciment portland (*a*), betoane cu contracţie compensată (*b*) şi betoane cu expansiune controlată (*c*).

Expansiunea betoanelor se realizează fie prin măcinarea împreună a unui amestec bine dozat de clincher expansiv cu clincher de ciment portland, fie prin folosirea unor amestecuri de expansiune amestecate în prealabil cu cimentul sau introduse în beton în momentul preparării lui.

După mecanismul expansiunii se deosebesc diferiți aditivi de expansiune:

Expansiunea bazată pe formarea hidrosulfoaluminatului de calciu trisulfatic. În sistemul $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ se cunosc doi compuși: hidrosulfoaluminatul de calciu trisulfatic (entringit) $C_3A\cdot 3CS\cdot 32H_2O$ și hidrosulfoaluminatul de calciu monosulfatic $C_3A\cdot CS\cdot H_{13}$.

În cimenturile cu expansiune controlată formarea etringitului este un rezultat al reacției ghipsului cu aluminatul de calciu și cu hidrosulfoaluminatul de calciu monosulfatic:

$$3CaO\cdot Al_2O_3+3(CaSO_4\cdot 2H_2O)+26H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 13H_2O+2(CaSO_4\cdot 2H_2O)+15H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$$

Etringitul are o structură cristalină. În soluții cu concentrații mici în $Ca(OH)_2$ și $CaSO_4$ apare sub forma unor prisme (coloane) bine dezvoltate (fig. 9.2 și 9.3) iar în soluții cu concentrații mari în $CaSO_4$ și $Ca(OH)_2$ poate să apară în dimensiuni mai mici (fig. 9.4) pînă la dimensiuni coloide.

Mecanismul expansiunii cimenturilor provocat prin formarea hidrosulfoaluminatului de calciu trisulfatic este încă discutat.

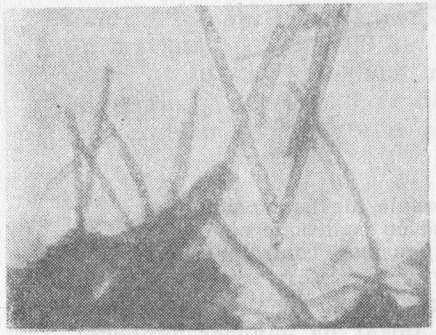


Fig. 9.2. Hidrosulfoaluminat de calciu trisulfatic cristalizat în suspensii cu raportul $a/c=50/1$ la 24 h, 10 000×.

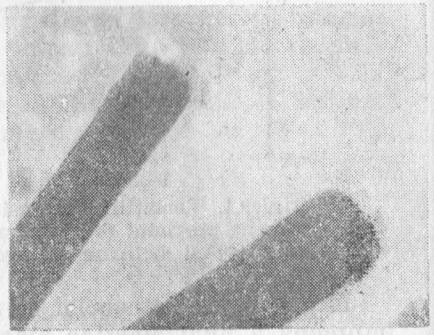


Fig. 9.3. Hidrosulfoaluminat de calciu trisulfatic cristalizat în suspensii cu raportul $a/c=50/1$ la 24 h, 50 000×.

Fig. 9.4. Hidrosulfoaluminat de calciu trisulfatic, cristalizat în paste cu raportul $\frac{a}{c}=0{,}40$ la 7 zile, 30 000×.

Creșterea numerică și în dimensiuni a cristalelor de etringit poate fi cauza expansiunii.

Unii cercetători [5] consideră că în soluții saturate de $Ca(OH)_2$ se formează etringit cu proprietăți coloide, capabil să se umfle mult cînd vine în contact cu umiditatea. Se consideră că atît suprafața specifică mare a etringitului (coloid) cît și structura cristalină a acestuia, avînd în compoziție un număr mare de grupe hidroxil capabile să atragă și să orienteze moleculele de apă, sînt cauza expansiunii.

În Japonia se produc astfel de aditivi de expansiune alcătuiți din 15—20% $4CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot CaSO_4$, 40—50% $CaSO_4$ și 20% CaO necombinat [5].

În U.R.S.S. [6] se utilizează aditivii de expansiune alcătuiți din $4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 13H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$ sau dintr-un amestec de ciment portland +ciment +aluminos +ghips în proporție de 66:20:14. Lossier [7] a utilizat ca aditiv de expansiune un amestec ars format din 50% ghips, 25% bauxită și 25% cretă.

Rezultate bune s-au obținut și prin folosirea ca aditiv de expansiune a alunitului — sulfoaluminat natural — care este activat prin încălzire la temperaturi cuprinse între 300 și 900°C.

Toți aditivii de expansiune se introduc în proporții variabile în compoziția cimentului portland folosindu-se uneori și adaos de zguri sau adaosuri hidraulice ca stabilizatori ai expansiunii.

În toate cazurile, expansiunea trebuie controlată din punctul de vedere al dezvoltării ei în timp în strînsă corelație cu dezvoltarea rezistențelor mecanice ale betonului în sensul ca în fiecare moment betonul să poată prelua complet efortul de expansiune. Valoarea totală a expansiunii depinde de natura aditivului de expansiune folosit, de procentul utilizat, de natura cimentului, de dozajul în ciment al betonului, de raportul apă/ciment, de condițiile de păstrare (umiditate, temperatură).

Folosirea aditivilor de expansiune cere o bună cunoaștere și stăpînire a proceselor fizico-chimice complexe pe care acestea le produc, cu consecințe importante asupra modificării tuturor proprietăților betonului.

Expansiunea produsă de hidratarea oxidului de magneziu. Folosirea ca aditiv de expansiune a oxidului de magneziu se bazează pe mărirea de volum produsă prin hidratarea acestuia:

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Oxidul de magneziu se obține prin calcinarea carbonatului de magneziu la temperatura de 700—900°C. El se introduce în compoziția betonului în proporție de 5—7% față de ciment [8].

Expansiunea produsă prin hidratarea CaO. Acest tip de expansiune se bazează pe mărirea de volum produsă de reacția:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2\uparrow$$

CaO se folosește foarte puțin ca aditiv de expansiune din cauza proprietăților variate ale CaO obținut prin calcinarea $CaCO_3$, cît și datorită faptului că proprietățile liante ale $Ca(OH)_2$ sînt slabe.

Expansiunea determinată de oxidarea fierului fin măcinat sau granulat și a unor substanțe chimice capabile să producă oxidarea fierului cu mărire de volum. O astfel de expansiune a fost, de asemenea, experimentată cu rezultate bune obținîndu-se betoane fără contracție [1].

Dacă aditivii de expansiune cercetați și experimentați sînt variați, cei mai folosiți sînt cei pe bază de hidrosulfoaluminat de calciu trisulfatic ca o consecință a eforturilor pe care formarea acestui compus le poate dezvolta în beton în concordanță cu întărirea betonului și cu condițiile de stabilitate a etringitului în beton.

BIBLIOGRAFIE

1. A.C.I. Committee 212 Proceedings, V, 9, (1971), 670.
2. Gay, F. I., Wetherleg, A. H. Proceedings, V, 56, 9, (1960), 904.
3. Robinson, R. F., Austin, C. R. Industrial and Engineering Chemistry, V. 43, (1951), 2077.
4. Janczewski, E. Durability of Concrete. RILEM, Prague, (1962), 221.
5. Metha, P. Expansive Cements. The VI-th Int. Congr. of the Chemistry of Cement, Moskow, (1974), pr. paper.
6. Mihailov, V. V. *Napreavleaiușcie țement*. Promostroizdat, Moskva, (1956).
7. Lossier, H. Batir, XI, 26, 1952.
8. Budnikov, P. P. *Himia i tehnologhia stroitelnih materialov i keramiki*, Izdatelstvo, Literaturî po Stroitelstvo, Moskva, 1965.

PARTEA A III-A

CONTROLUL CALITĂȚII ȘI ACȚIUNII ADITIVILOR

10. CONTROLUL CALITĂȚII ADITIVILOR

10.1. INDICAȚII NECESARE LA LIVRAREA ADITIVILOR

Datorită numărului din ce în ce mai mare de aditivi comercializați, pentru caracterizarea și cunoașterea acțiunii la livrarea aditivilor sînt necesare următoarele informații [1]:

— denumirea unității producătoare;

— scopul principal în utilizarea aditivului și acțiunile secundare pe care le manifestă în utilizări (favorabile sau nefavorabile);

— starea fizică (lichid, pulverulent, greutate specifică, solubilitate, culoare);

— compoziție (concentrație în component activ, conținutul în cloruri, sulfați, sulfuri, zahăr, nitrat, amoniac, fosfați, *p*H, adaosuri eventual de materiale inerte). Trebuie precizată prezența eventuală a unor componenți toxici sau susceptibili de a provoca boli profesionale, ori caracterul combustibil sau inflamabil al aditivului;

— metode de analiză pentru identificarea componentului principal activ și eventual a altor componenți;

— modul de folosire (condiții de preparare și modul de introducere în amestec, dozajul recomandat în anumite limite sau recomandări pentru stabilirea procentului de utilizat, incompatibilitatea eventuală cu alți aditivi sau cu anumite cimenturi);

— modul de ambalare și durata maximă de conservare a produsului de la data fabricării (care trebuie precizată), condițiile de păstrare.

10.2. CONTROLUL COMPOZIȚIEI CHIMICE

Toate determinările se fac pe probe medii care în cazul aditivilor lichizi, trebuie să fie de cel puțin 1 l, iar pentru materiale pulverulente de cel puțin 1 kg. Probele medii vor fi introduse în flacoane curate închise etanș iar pe etichete se va scrie denumirea aditivului, data extragerii eșantionului și metoda de obținere a probei medii.

Controlul compoziției chimice ca și caracteristicile fizice se fac fie în scopul controlului fabricației, fie al determinării compoziției unui aditiv la utilizarea lui.

10.2.1. **Identificarea componenților**

Metodele de identificare a componenților unui aditiv sînt variate, dar printre cele mai utilizate este *spectroscopia* de absorbție în infraroșu și în ultraviolet. Metodele de analiză spectroscopică se bazează pe interacțiunea radiației electromagnetice cu substanța, concretizată prin fenomene de emisie (substanța de analizat este excitată în interiorul unei surse) și de absorbție (substanța de analizat este traversată de un fascicul de raze monocromatic) și puse în evidență prin linii sau benzi spectrale. După lungimea de undă a radiației utilizate deosebim spectroscopie în: ultraviolet (0,1—0,4 μm), vizibil (0,4—0,8 μm) sau infraroșu (apropiat 1—25 μm). Cu ajutorul spectrofotometrelor se poate identifica și măsura intensitatea radiațiilor emise sau absorbite pentru fiecare lungime de undă. Intensitatea este proporțională cu concentrația elementului analizat.

10.2.1.1. **Spectroscopia în infraroșu.** Metoda permite analiza substanțelor în orice stare de agregare după schema din

fig. 10.1. Radiaţiile infraroşii emise de corpuri formate din oxizi greu fuzibili de Ni, Co, Cr, Zr, carborund etc.) aflate în stare de incandescenţă *1* intră printr-o fantă luminoasă şi traversează eşantionul *2* iar monocromatorul *3* realizează analiza calitativă şi cantitativă a fasciculului de radiaţii care

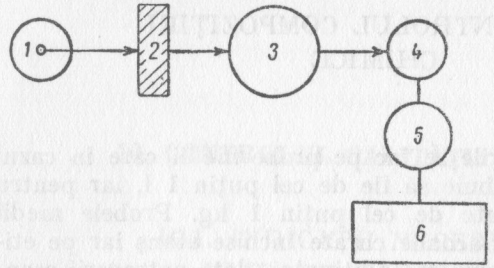


Fig. 10.1. Schema de principiu a unui spectrofotometru în infraroşu:
1 — sursa de radiaţii; *2* — eşantion; *3* — monocromator; *4* — receptor termic; *5* — amplificator; *6* — înregistrator.

a traversat substanţa de analizat. Fasciculul divergent de raze care intră în monocromator este transformat prin intermediul unui colimator într-un fascicul de raze paralele care apoi este dispersat de o prismă sau o reţea de difracţie. Razele ieşite din prismă sînt primite de un receptor termic *4* şi apoi amplificate *5* şi înregistrate *6*.

Prin analiza în infraroşu se obţin curbe de variaţie a intensităţii (absorbţia în procente) în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei aşa cum se vede în fig. 10.2 pentru lignosulfonatul de calcium [4].

Spectroscopia în infraroşu prezintă mare importanţă în domeniul materialelor de construcţii, lungimile de undă utilizate în chimia cimenturilor fiind cuprinse între 1 şi 25 μm. De exemplu, gruparea OH este puternic absorbantă pentru o radiaţie cu $\lambda = 2{,}86$ μm.

10.2.1.2. **Spectroscopia în ultraviolet.** Metoda foloseşte radiaţii cu lungimile de undă în domeniul ultraviolet, schema metodei fiind prezentată în fig. 10.3. În fig. 10.4 se dă un spectru în ultraviolet care confirmă prezenţa lignosulfonaţilor [5].

Folosirea metodelor spectroscopice în analiza componenţilor unor aditivi cu compoziţie complexă presupune folosirea concomitentă a unei fracţionări chimice potrivite, prin folosirea apei şi a solvenţilor organici (alcool etilic, eter etilic, acetonă, acid acetic, cloroform etc.). Se pot folosi

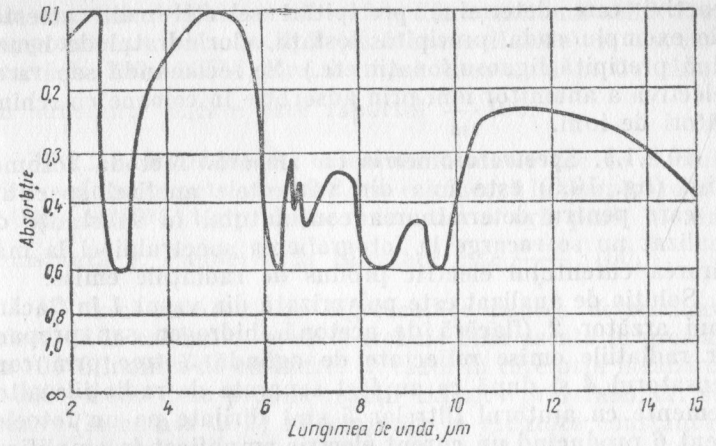


Fig. 10.2. Spectrul de absorbţie în infraroşu a unui lignosulfonat.

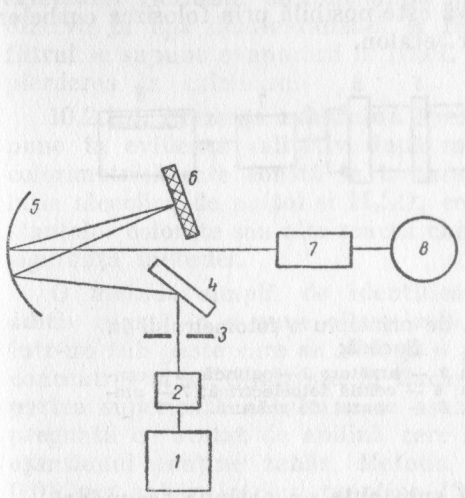


Fig. 10.3. Principiul unui spectrofotometru în lumină ultravioletă:
1 — arzător; 2 — lampă de hidrogen; 3 — filtru; 4 — oglindă; 5 — oglindă colimatoare; 6 — reţea cu 300—600 linii/mm; 7 — cuvă de absorbţie; 8 — aparat de detecţie şi de măsură.

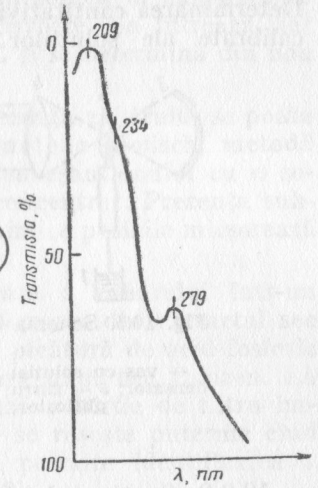


Fig. 10.4. Spectru în ultraviolet cu prezenţa lignosulfonatului de calciu.

reactivi care determină precipitări selective din amestec (de exemplu soda precipită fosfații, clorhidratul de benzidină precipită lignosulfonații etc.). Se recomandă separarea selectivă a anumitor ioni prin adsorbție în coloane cu schimbători de ioni.

10.2.1.3. **Spectrofotometria cu flacără.** Metoda fotometrică (fig. 10.5) este una din variantele analizei spectrale în care pentru determinarea conținutului în substanțe de analizat nu se recurge la fotografierea spectrului ci la măsurarea curentului electric produs de radiațiile emise.

Soluția de analizat este pulverizată din vasul *1* în flacăra unui arzător *2* (flacără de acetonă, hidrogen sau propan) iar radiațiile emise reflectate de oglindă *3* trec prin condensatorul *4* și după ce au fost separate de radiațiile altor elemente cu ajutorul filtrelor *5* sînt dirijate pe un fotoelement *6* producînd un curent electric amplificat în amplificatorul *7* și măsurat cu galvanometrul *8*. Intensitatea curentului este proporțională cu concentrația elementului analizat. Determinarea cantitativă este posibilă prin folosirea curbelor calibrate ale soluțiilor etalon.

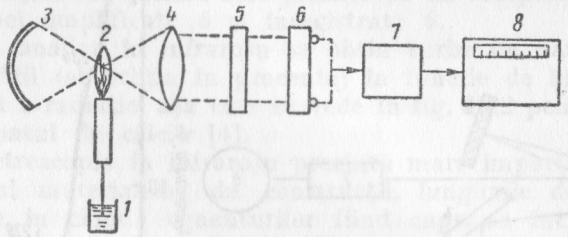


Fig. 10.5. Schema de principiu a fotometrului în flacără:

1 — vas cu soluție; *2* — arzător; *3* — oglindă; *4* — condensator; *5* — filtru; *6* — celulă fotoelectrică; *7* — amplificator; *8* — aparat de măsură.

10.2.2. Conținutul în substanțe cu acțiune secundară

10.2.2.1. **Conținutul în substanțe solide.** Într-o capsulă sau într-un creuzet de porțelan, calcinate în prealabil la masă constantă, se introduc prin cîntărire m (10—50) g

din eșantionul lichid sau 2—10 g din eșantionul solid. După evaporare pe baia de apă (eșantioane lichide) se usucă în etuvă la 100—105°C pînă la masă constantă p. Conținutul în substanțe uscate este raportul $\frac{p}{m} \cdot 100$.

10.2.2.2. **Pierderea la calcinare.** Probele uscate și cîntărite conform punctului 10.2.2.1 se calcinează la temperatura de 1 000—1 050°C timp de aproximativ o oră pînă la masa constantă q. Pierderea la calcinare este $\frac{p-q}{q} \cdot 100$.

În cazul substanțelor higroscopice pentru determinarea pierderii la calcinare, probele trebuie bine uscate în prealabil la 105°C înainte de cîntărire. În cazul în care prin încălzire la 1 000—1 050°C se produc reacții chimice prin calcinări succesive (în număr de 3) nu se ajunge la greutate constantă și aceasta trebuie menționată în procesul verbal.

10.2.2.3. **Reziduu insolubil în apă după pierderea la calcinare.** Reziduul obținut după pierderea la calcinare se dizolvă în apă demineralizată la fierbere. Se filtrează, iar filtrul se supune evaporării la 105°C și se determină din nou pierderea la calcinare.

10.2.2.4. **Prezența zahărului.** Prezența zahărului se poate pune în evidență calitativ după metoda Molisch, metodă colorimetrică care constă în tratarea eșantionului cu o soluție alcoolică de naftol și H_2SO_4 concentrat. Prezența substanțelor colorate sau alte reacții chimice posibile micșorează siguranța metodei.

O metodă simplă de identificare a zahărului într-un aditiv constă în a pune cîteva miligrame din extractul sec într-un tub peste care se adaugă o picătură de acid fosforic concentrat și se încălzește în flacăra unui bec Bunzen. La partea superioară a tubului se așază o hîrtie de filtru impregnată cu acetat de anilină care se roșește puternic cînd eșantionul conține zahăr. Metoda permite identificarea a 0,01 mg zahăr într-un eșantion [2].

Analiza în infraroșu, în ultraviolet sau analiza cromatografică în gaze (după transformarea zaharurilor în alți compuși și separarea lor) sînt metodele sigure de identificare a zaharurilor.

10.2.2.5. **Prezența clorurilor.** Metodele utilizate pentru determinarea conținutului în clor sînt funcție de starea de agregare a aditivului.

Conținutul în cloruri al unei soluții se determină prin titrare directă cu soluție de azotat de argint, prin titrare inversă a excesului de azotat de argint cu rodanură de amoniu sau prin titrare potențiometrică.

Determinarea conținutului în cloruri din soluții se bazează pe reacția ionilor clor cu ionii de argint în prezența cromaților conform reacțiilor:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$$

Dacă soluția de analizat este acidă se neutralizează cu carbonat de sodiu, dacă soluția este bazică se neutralizează cu acid sulfuric în prezență de fenolftaleină (la rece).

Pentru determinare se iau 100 ml soluție de analizat, se amestecă cu 1 ml soluție de cromat de potasiu indicator și se titrează cu azotat de argint pînă la apariția unei colorații roz (se va compara cu culoarea soluției aceluiași indicator introdus în același volum de apă distilată). Conținutul în Cl^- al soluției în g/l se calculează cu formula:

$$Cl^- = \frac{V_1 \cdot T}{V} \cdot 1\,000$$

în care:

V este volumul soluției de analizat, în ml;

V_1 — volumul soluției de $AgNO_3$ 0,1 n, în ml;

M — titrul soluției de $AgNO_3$ 0,1 n exprimat Cl^- g/ml.

Conținutul în cloruri din materialele solide se determină după dezagregarea probei de analizat cu acid azotic [3]. În acest scop se cîntăresc m grame (0,5—0,7) din eșantion și se tratează într-un pahar cu 30 ml HNO_3 soluție 1:40 sub încălzire lentă. După încetarea degajării bulelor de gaz soluția se fierbe 5—10 min după care se filtrează printr-un filtru cu bandă albastră și se spală cu apă caldă pînă cînd întreaga cantitate de cloruri trece în filtrat. În filtrat se adaugă 5 ml HNO_3 6n, 1 ml nitrobenzen, iar sub agitare se adaugă din biuretă azotat de argint 0,1n în exces, V_1 ml, apoi 1 ml soluție feriamoniacală și se titrează excesul de azotat

de argint cu o soluție de rodanură de amoniu 0,1n, V_2 ml, pînă la apariția unei colorații roz care nu dispare prin agitare lentă.

Conținutul în cloruri se calculează cu formula:

$$\%Cl^- = \frac{(V_1 - V_2 K)T}{m} 100,$$

în care T este titrul soluției de azotat de argint 0,1 n exprimat în g Cl^-/ml iar K este coeficientul de concordanță între concentrațiile soluțiilor de azotat de argint 0,1 n și rodanură de amoniu 0,1 n.

Metoda potențiometrică de dozare a clorurilor se bazează pe trasarea curbelor de variație a potențialului E funcție de volumul soluției de azotat de argint 0,1 n, V, consumat pentru titrare. Punctul de inflexiune pe curba $E=f(V)$ este punctul de echivalență. Metoda este rapidă cu precizia de 0,05‰ clor în soluție și poate fi complet automatizată.

10.2.2.6. **Conținutul în sulfați.** Pentru determinarea gravimetrică a sulfaților din soluție, se tratează V ml soluție (acidulată cu două picături HCl), cu cîteva picături de soluție $BaCl_2$ cu concentrația 5%. După filtrare, sulfatul de bariu se calcinează la 800°C pînă la masă constantă m, în mg.

$$SO_4^{2-} = \frac{m \cdot 0{,}411}{V} 1\,000 \quad [mg/l].$$

10.2.2.7. **Conținutul în azotați.** Determinarea azotaților prezintă importanță pentru compoziția aditivilor sau pentru determinarea lor în produsele de coroziune din mortare, betoane, armături din oțel.

Metoda volumetrică de dozare a azotaților se bazează pe reducerea ionului azotat în mediu alcalin cu aliaj Devarda pînă la formarea amoniacului și reducerea acestuia într-o soluție titrată de acid clorhidric sau de acid boric.

Dacă eșantionul este solid se pregătește o extracție apoasă, azotații fiind ușor solubili. Pentru determinare [3] se iau V_0 ml soluție de analizat (10—100 ml) sau m g material uscat (10 g) tratat cu 100 ml apă distilată, iar după dizolvarea azotaților se separă soluția. Soluția de analizat se introduce într-un balon din sticlă *1* peste care se adaugă 50 ml soluție NaOH 25%, 5 ml alcool, 1 g praf de Devarda și se leagă

etanş prin intermediul refrigerentului *2* la vasul conic *3* (fig. 10.6) în care s-a introdus dintr-o biuretă 10—20 ml HCl sau acid boric şi 50 ml apă distilată. După terminarea reacţiei chimice (se face şi o uşoară încălzire a balonului *1*) soluţia din vasul *3* se titrează cu o soluţie de NaOH 0,1 n (în prezenţă de fenolftaleină) pînă la virarea coloraţiei roz în galben.

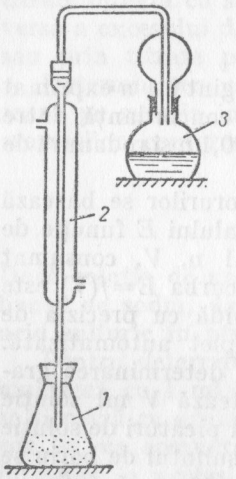


Fig. 10.6. Instalaţie pentru dozarea volumetrică a ionului NO_3^-.

$$NO_3^- = \frac{(V_1 - V_2K)62}{V}\ 1\,000\ mg/l$$

pentru lichide

$$NO_3^- = \frac{(V_1 - V_2K)0{,}062}{G}\ 100,\ \text{în}\ \%$$

pentru substanţe solide

unde:

V_1 este volumul de HCl 0,1 n, în ml, introdus în vasul *3*;

V_2 — volumul de soluţie de NaOH 0,1 n, în ml, consumat la titrarea excesului de HCl;

V — volumul soluţiei de analizat;

G — masa probei luate pentru analiză;

K — coeficientul de corecţie al titrului soluţie NaOH 0,1 n.

Ionul NO_3^- se poate determina şi prin metoda polarografică, determinare bazată pe proprietatea ionului NO_3^- de a se reduce pe electrodul picător de mercur, trasîndu-se curbe polarografice care se compară cu o curbă calibrată a unor soluţii etalon de azotat chimic pur.

10.2.2.8. **Conţinutul în azotiţi.** Determinarea azotiţilor prin metoda volumetrică se bazează pe oxidarea ionilor de azotit cu o soluţie titrată de permanganat de potasiu [3]. O probă de m (3) g se dizolvă în apă distilată şi se filtrează într-un balon cotat de 500 ml care după filtrare se aduce la semn cu apă distilată. Într-un vas conic cu dop rodat se introduc 50 ml KM_nO_4 soluţie 0,1 n se adaugă 5 ml H_2SO_4

1:5 şi 25 ml soluţie de analizat V_0. Vasul se închide cu dop şi se agită din cînd în cînd. După 15 min se introduce în vasul respectiv 2 g KI şi se agită. Se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,1 n iodul pus în libertate (de excesul de KM_nO_4) pînă la coloraţie galben, după care se adaugă amidon şi se titrează în continuare pînă la decolorare V_1. Simultan se titrează 25 ml apă în care se introduc aceiaşi reactivi, în aceeaşi ordine ca şi în proba de analizat, consumîndu-se V_2 cm³ tiosulfat de sodiu:

$$\%NO_2^- \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0{,}0023 \cdot 500}{V_0 m}\ 100$$

în care 0,023 este cantitatea de ioni NO_2^-, în g, care corespund la 1 ml soluţie tiosulfat de sodiu.

10.2.2.9. **Conţinutul în fosfaţi.** Conţinutul în fosfat poate fi determinat printr-o metodă acidimetrică. În cazul unor dificultăţi de identificare se poate utiliza metoda prin fluorescenţă în raze X.

10.3. CARACTERISTICI SPECIALE

10.3.1. Densitatea şi volumul specific

Densitatea şi volumul specific pot fi determinate prin metoda picnometrului sau în anumite cazuri cu areometrul.

10.3.2. *p*H-ul soluţiilor apoase

Determinarea *p*H-ului prezintă o mare importanţă atît în aprecierea caracterului soluţiilor de aditiv, cît şi în urmărirea proceselor de hidratare ale cimenturilor, a influenţei aditivilor care modificînd procesele de hidroliză modifică *p*H-ul soluţiilor în contact cu cimentul, valoarea *p*H-ului determinînd stabilitatea noilor formaţiuni de hidratare cît şi condiţiile de protecţie sau de coroziune a oţelului în beton. Pentru determinare, toate eşantioanele sînt diluate sau dis-

Tabelul 10.1

Indicatorul	Valoarea *pH*	Concentrația	Variația culorii
Metil violet	0,0—0,5	Soluție apoasă 0,1%	Galben-Verde
Verde de metil	0,1—0,2	Soluție apoasă 0,05%	Galben-Verde
Roșu de chinalină	1—2	Soluție alcoolică 1%	Incolor-Roșu
Metil violet	2—2,5	Soluții apoase 0,1%	Albastru-Violet
Albastru de timol	1,2—2,8	Soluții apoase 0,05%	Roșu-Galben
Dinitrofenol	2—4,7	0,1 g/200 g apă	Incolor-Galben
Metiloranj	3,1—4,4	Soluții alcoolice 0,5%	Roșu-Galben
Roșu de metil	4,2—6,3	Sol. apoasă 0,02%	Roșu-Galben
n-Nitrofenol	5—7	0,01 g/100 g apă	Incolor-Galben
Bromtimol	6—7,6	Sol. apoasă 0,04%	Galben-Albastru
Roșu de fenol	6,8—8,4	Sol. apoasă 0,02%	Galben-Roșu
Roșu de cresol	7,2—8,8	Sol. apoasă 0,02%	Galben-Roșu
Fenolftaleină	8,3—10,5	Sol. alcoolică 1%	Incolor-Roșu
Timolftaleină	9,3—10,5	Soluție alcoolică 0,1%	Incolor-Albastru
Roșu alizarină	10—12	Sol. apoasă 0,1%	Violet-Galben
Albastru de alizamină	11—13	Sol. alcalină 0,05%	Oranj-Verde
1, 3, 5 Trinitro-benzen	12,2—14	Sol. alcoolică 0,1%	Incolor-Oranj

persate în apă demineralizată (a cărui *p*H a fost măsurat) concentrația aditivului fiind cea prescrisă pentru utilizare. Valoarea *p*H-ului se poate determina experimental prin metoda colorimetrică și electrometrică.

Metoda colorimetrică se bazează pe dependența culorii unor indicatori organici, de valoarea *p*H-ului așa, cum rezultă din tabelul 10.1. Pentru determinarea rapidă a *p*H-ului se folosește hîrtie indicatoare universală care introdusă în soluția de analizat se colorează într-o nuanță care se compară cu culoarea hîrtiei indicatoare pe scara *p*H.

Metoda electrometrică de determinarea a *p*H-ului folosește *p*H-metre a căror funcționare se bazează pe măsurarea potențialului E_{H_2} a unei pile construite dintr-un electrod standard de hidrogen ($E°=0$) și un electrod de hidrogen într-o soluție cu activitatea ionilor de hidrogen, a_{H^+} necunoscută:

$$E_{H_2}=E°-\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=-0{,}05915\ \lg\ a_{H^+}=0{,}05915\ pH$$

unde:

R este constanta generală a gazelor;
T — temperatura absolută;
F — constanta lui Faraday.

Tensiunea electromotoare a pilei de concentrație (fig. 10.7) se poate măsura potențiometric, fie cu aparate bazate pe un montaj în compensație (fig. 10.8) fie cu aparate bazate pe un

Fig. 10.7. Schema pilei de concentrație la măsurarea *p*H-ului:

1 — electrod de hidrogen în soluție cu *p*H-ul cunoscut; *2* — electrod de referință; *3* — sifon electrolitic; *4* — galvanometru.

Fig. 10.8. Schema de principiu a aparatului cu montaj în compensație pentru măsurarea *p*H-ului:

AB — punte; *C* — cursor; *D* — sursa de curent exterior; *E* — celulă de măsură.

montaj în punte cu voltmetru electronic, care dau direct tensiunea electromotoare, respectiv *p*H-ul.

Cînd la determinarea *p*H-ului există depuneri solide sau cînd soluția impregnează materiale solide, separarea acesteia se face [7] fie prin centrifugare, fie prin filtrare sub vid (fig. 10.9) sau filtrare sub presiune (fig. 10.10). În toate cazu-

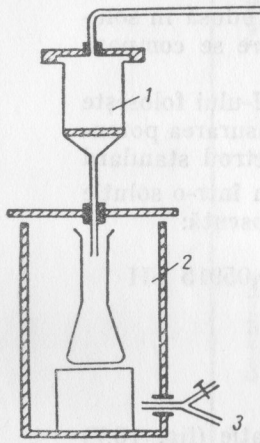


Fig. 10.9. Sistem de filtrare sub vid:

1 — pîlnie filtrantă; *2* — vas cu pereți rodați; *3* — conducta spre instalația de vid; *4* — coloana pentru reținerea CO_2.

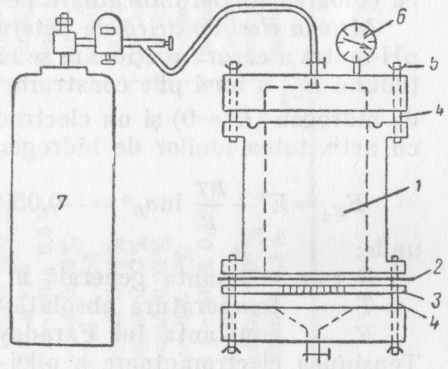


Fig. 10.10. Sistem de filtrare sub presiune:

1 — cilindru metalic; *2* — hîrtie de filtru; *3* — placă perforată; *4* — sistem de îmbinare; *5* — filet de strîngere; *6* — manometru; *7* — butelie cu gaz inert.

rile trebuie evitată carbonatarea soluției filtrate pentru a nu modifica *p*H-ul. Astfel de instalații se folosesc pentru extragerea fazei lichide din mortare și betoane de ciment în curs de întărire sau întărite, în scopul efectuării și a analizelor chimice ale soluțiilor.

10.3.3. **Tensiunea superficială**

Caracteristica esențială a substanțelor tensioactive este modificarea tensiunii superficiale a soluțiilor. Măsurarea ei se face cu tensiometre folosind soluții de aditivi așa cum sînt

livrați sau la diluție prescrisă și la un dozaj triplu al concentrației utilizate practic. Diluția aditivului se face cu apă demineralizată și cu soluție saturată în contact cu cimentul. Pentru aditivii în stare solidă tensiunea superficială se măsoară la diluția prescrisă făcută cu apă demineralizată și cu o soluție separată din cimentul în curs de hidratare. În toate determinările se va indica și metoda cu care s-au efectuat determinările.

Tensiometrele sînt de tipuri variate și se aleg și în funcție de valoarea tensiunii superficiale γ care trebuie măsurată. O metodă simplă constă în măsurarea forței necesare f pentru smulgerea unui inel cu raza r, din sîrmă metalică, așezat pe suprafața lichidului:

$$f=4\pi r\gamma.$$

Forța, f se măsoară fie cu o balanță prin greutățile necesare dezechilibrării balanței, fie prin determinarea cuplului de torsiune aplicat unui fir fixat pe inel care realizează smulgerea. Reducerea tensiunii superficiale a soluțiilor este legată direct de capacitatea hidrofobizantă a substanței tensioactive. Cu cît substanța este mai hidrofobă solubilitatea în apă este mai mică, încît se separă și se concentrează la limita de separație a fazelor provocînd o scădere a tensiunii superficiale (§ 4.2).

10.3.4. **Stabilitatea spumei**

Stabilitatea spumei formată prin prezența substanțelor tensioactive variază în limite largi (§ 4.2), funcție de natura și concentrația substanței, a compoziției mediului. Determinarea se face atît în apă demineralizată, cît și în soluția separată din sistemul ciment-apă (100 g ciment în 1 000 ml apă, hidratat timp de 3 h). Pentru determinare se iau 50 ml soluție cu substanța tensioactivă cu concentrația de utilizare, se introduce într-un cilindru de 250 ml (înălțimea de 30 cm) care la fiecare 3 s se întoarce (pentru agitare) timp de 1 min. Se măsoară înălțimea spumei în timp. Stabilitatea spumei crește cu cît tensiunea superficială variază mai mult funcție de concentrația substanței.

10.3.5. **Punctul de îngheţ**

Determinarea punctului de îngheţ este o condiţie obligatorie în cazul experimentării şi utilizării aditivilor antigel. În realitate se determină curba de îngheţ a soluţiei conform graficului din fig. 6.8.

Punctul de îngheţ al unei soluţii formată din aditiv antigel şi apă şi din aditiv antigel şi soluţie apoasă saturată în contact cu cimentul în curs de hidratare se face în felul următor: se introduc 100 ml soluţie într-un vas închis (butelie) din material plastic care se aşează într-un sistem de răcire (frigider) şi se răceşte cu 1°C/min. Un termocuplu este plasat în eşantion şi racordat la un înregistrator (etalonat în prealabil, cu un amestec de gheaţă şi KCl). Determinarea începe de la temperatura ambiantă şi se trasează variaţia temperaturii în funcţie de timp. Variind concentraţia aditivului se trasează diagrama de stare conform graficului din fig. 6.8. Influenţa aditivului este caracterizată prin punctul de început şi de sfîrşit al îngheţului soluţiei.

10.3.6. **Determinarea suprafeţei specifice**

Suprafaţa specifică reală reprezintă suprafaţa desfăşurată a tuturor particulelor dispersate inclusiv porii, neregularităţile suprafeţelor, şi se exprimă în cm^2/g sau cm^2/cm^3.

Suprafaţa specifică practică reprezintă o anumită fracţiune din suprafaţa reală iar valoarea obţinută este mult influenţată de metoda utilizată în măsurarea ei. Suprafaţa specifică este o caracteristică esenţială a aditivilor sub formă de pulberi.

10.3.6.1. **Determinarea suprafeţei specifice cu ajutorul permeabilimetrului Blaine** (STAS 4223/1-70). În cazul în care se lucrează la porozitate constantă se calculează cantitatea de ciment cu care se face determinarea folosind formula:

$$m = \rho V(1-\varepsilon)$$

în care:

ρ este masa volumică a cimentului, în g/cm^3;
V — volumul util al celulei;
ε — porozitatea cimentului egală cu 0,500 în cazul că se lucrează la porozitate constantă.

În cazul în care se lucrează la masă constantă se cîntăreşte o cantitate de ciment m care să încapă în volumul V al celulei fără o presare excesivă şi se calculează porozitatea ε:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho V}$$

Pentru efectuarea determinării pe fundul celulei C din fig. 10.11 se aşază discul metalic perforat *1* peste care se pune o hîrtie filtru şi apoi se introduce cimentul peste care se aşază o altă hîrtie de filtru şi apoi se presează uşor cu pistonul P pînă cînd manşonul pistonului se sprijină pe marginea superioară a celulei. Se scoate pistonul încet şi celula se aşază în ajutajul rodat *2* al tubului manometric T. Se deschide robinetul *3* şi se aspiră uşor cu ajutorul parei de cauciuc *4* aerul din tub pînă cînd lichidul urcă la diviziunea *a* de pe tubul manometrului cînd se închide robinetul. Se cronometrează timpul t (s) pentru ca lichidul colorat din tubul manometric să ajungă din poziţia *b* în poziţia *c*.

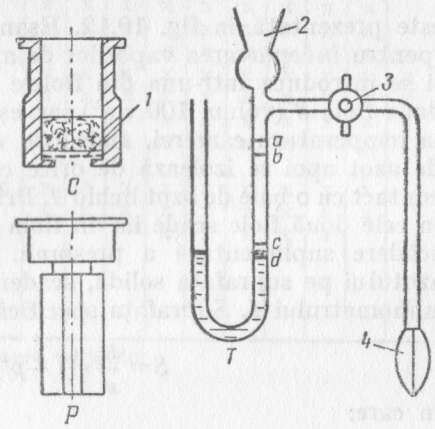


Fig. 10.11. Permeabilimetrul Blaine:
C — celulă; *P* — piston; *T* — tub manometric;
1 — disc metalic; *2* — ajutaj rodat; *3* — robinet cu 3 căi; *4* — pară de cauciuc; *a*, *b*, *c*, *d* — repere pe tubul manometric.

Suprafaţa specifică S este dată de formula:

$$S = \frac{K\sqrt{\varepsilon^3}\sqrt{t}}{\rho(1-\varepsilon)\sqrt{\eta}}$$

în care K este constanta aparatului iar η este viscozitatea dinamică a aerului la temperatura de lucru.

10.3.6.2. **Determinarea suprafeței specifice prin adsorbție de azot.** O astfel de metodă se bazează pe relația care există între suprafața reală a solidului și cantitatea de azot adsorbită m într-un strat monomolecular. O metodă simplificată

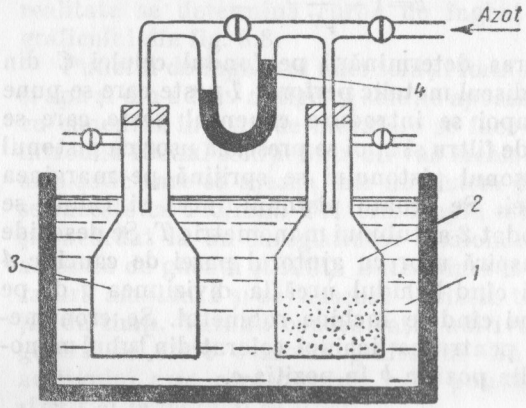


Fig. 10.12. Instalație pentru măsurarea suprafeței specifice prin adsorbție de azot:
1 — vas cu azot lichid; *2* — recipient ce conține proba; *3* — recipient de referință; *4* — tub manometric.

este prezentată în fig. 10.12. Eșantionul uscat în prealabil (pentru îndepărtarea vaporilor de apă și a CO_2) se cîntărește și se introduce într-una din fiolele de sticlă *2* în timp ce a doua fiolă *3* (volum 100 cm^3) servește ca etalon. După răcire la temperatura camerei, fiolele se alimentează cu un curent de azot apoi se izolează de orice curent gazos și se pun în contact cu o baie de azot lichid *1*. Prin răcire presiunea gazului în cele două fiole scade iar în fiola cu eșantion se produce o scădere suplimentară a presiunii, ca urmare a adsorbției azotului pe suprafața solidă, scădere care se citește la tubul manometrului *4*. Suprafața specifică S este dată de formula:

$$S = \frac{K}{m} q(1 - p/p_s)$$

în care:

m este masa eșantionului, în g;
q — masa azotului adsorbit;
p_s — presiunea de saturație a azotului lichid;
p — presiunea atmosferică;
K — factor de proporționalitate care se calculează sau este legat de suprafața acoperită de o moleculă de azot (16,2 $Å^2$).

Valoarea lui q se calculează plecînd de la valorile indicate de manometru diferențial și de la constanta aparatului.

În tabelul 10.2 se prezintă rezumativ încercările necesare pentru a caracteriza un aditiv.

Tabelul 10.2

Nr. crt.	Aditivii / Natura încercării	Accelerator de priză	Accelerator de întărire	Întîrzietor de priză	Fluidizanți	Antrenatori de aer	Hidrofugi	Mărește grad de impermeabilitate	Antigel	Inhibitori de coroziune	Pulberi minerale
I	*Control. compoziției*										
A_1	Identificarea componenților	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_2	Conținut în substanțele solide (la 105°C)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A_3	Pierdere la calcinare (1 000°C)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A_4	Insolubilul în apă după calcinare	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A_5	Prezența zahărului	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A_6	Prezența clorurilor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_6	Conținutul în sulfați	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_7	Conținut în azotați	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_8	Conținut în azotiți	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A_9	Conținut în fosfați	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
II	*Caracteristici speciale*										
A_{10}	Densitatea și vol. specific	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A_{11}	*p*H sol. apoase	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A_{12}	Tensiunea superficială				x	x	x	x	x		
A_{13}	Stabilitatea spumei					x					
A_{14}	Punct de îngheț								x		
A_{15}	Suprafața specifică										x

*—Determinări necesare asupra aditivilor.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Concrete Admixtures. Final Report. RILEM, 48, (1975), 451—472.
2. Feigl, F. *Spot Tests in Organic Analysis.* Elsevier, New York, 1960.
3. Kurbatova, I. I. *Metode moderne de analiză chimică a materialelor de construcții.* (Trad. din l. rusă), Editura tehnică, București, 1975.

4. Venuat, M. *Adjuvants et traitements des mortiers et betons*, CERILH, Paris, 1971.
5. Mauton, Y. Colloq. Intern. sur les Adjuvants RILEM, Bruxelles, V, (1967), 215—223.
6. Teoreanu, I., Moldovan, V,. Georgescu, M., Munteanu, M., Puri, A. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici*. Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
7. Longuet, P., Burglen, L. Colloq. Intern. sur les Adjuvantes. Bruxelles, V, (1967), 243—250.

11. CONTROLUL ACȚIUNII ADITIVILOR ÎN PASTE, MORTARE, BETOANE

11.1. GENERALITĂȚI

În laboratorul centralelor de beton, pe șantiere sau în laboratoare cu caracter de cercetare se fac încercări cu scopul de a alege un aditiv, de a fixa proporția optimă folosită sau în scopul controlului pe parcurs al caracteristicelor amestecurilor folosite.

Se efectuează încercări asupra pastelor și suspensiilor sau asupra mortarelor și betoanelor de ciment funcție și de natura aditivului așa cum se prezintă la sfîrșitul capitolului în tabelul 11.5. Încercările se efectuează fie în condiții normalizate, fie după alte metode și ele pot fi obligatorii sau suplimentare așa cum rezultă din tabelele de la sfîrșitul capitolului. Încercările se fac fie pe *compoziții de referință*, fie pe amestecul utilizat practic.

Pasta de ciment de referință este pasta de *consistență normală* determinată cu aparatul Vicat și sonda Tetmayer.

Mortarul de referință poate fi mortarul ISO alcătuit cu dozajul 1:3, $a/c=0{,}50$, iar agregatul cu granulozitatea medie dată în tabelul 11.1.

Tabelul 11.1

Ø, mm	0,08	0,16	0,50	1,00	1,60
Trece, %	3	7—17	28—38	62—72	95—100

Betonul de referință recomandat de RILEM și cuprins în STAS E 9602-74 se caracterizează printr-un dozaj de 350 kg, ciment/m³ raportul $a/c=0{,}50$ iar agregatele au granulozitatea dată în tabelul 11.2. Încercările se fac pe cuburi cu latura de 14 cm puse în lucrare prin vibrare, păstrate în mediu umed

Tabelul 11.2

∅, mm	0,08	0,20	1,00	3,15	6,3	16	31,5
Trece, %	1	3–6	16–22	28–35	40–50	70–80	100

pînă la încercare. Cimentul va fi cel utilizat practic sau cimenturi variate (conținut variabil în special în $3CaO \cdot Al_2O_3$ și în alcalii), în cazul alegerii cimentului.

Se vor confecționa amestecuri cu doza „normală" de aditiv (recomandată) încadrată în plus și în minus pentru a alege procentul optim. Trebuie cunoscută influența unei supradozări. Întotdeauna se vor confecționa *amestecuri etalon* (fără aditiv) pentru a pune în evidență influența aditivilor.

Dacă amestecurile de referință sînt indicate în special pentru cercetări, încercările pe *amestecuri utilizate practic* dau cele mai sigure indicații. Condițiile de păstrare a epruvetelor și termenele de încercare sînt funcție și de natura aditivului. Pentru aprecierea influenței aditivilor este indicat ca determinările să se facă la consistență egală a amestecurilor.

11.2. ÎNCERCĂRI ASUPRA SUSPENSIILOR ȘI PASTELOR DE CIMENT

Încercările asupra suspensiilor și pastelor se efectuează în cazul aditivilor modificatori de priză și întărire și în cazul utilizării acestor amestecuri în lucrări de injectare sau pentru obturarea fisurilor și oprirea infiltrațiilor de apă.

11.2.1. Determinări curente

Apa de consistență normală, priza, constanța volumului sînt determinări curente care se efectuează după metodele uzuale (STAS 227-68).

Căldura de hidratare se poate determina după metodele cunoscute, recomandîndu-se calorimetria izotermă (STAS 2248/1974).

11.2.2. Caracteristici reologice

Metoda vitezei de curgere prin orificiu calibrat. Metoda permite determinarea comportării reologice prin măsurarea timpului de curgere a unui anumit volum de suspensie printr-o pîlnie cu ajutaj calibrat (fig. 11.1). Într-o astfel de metodă

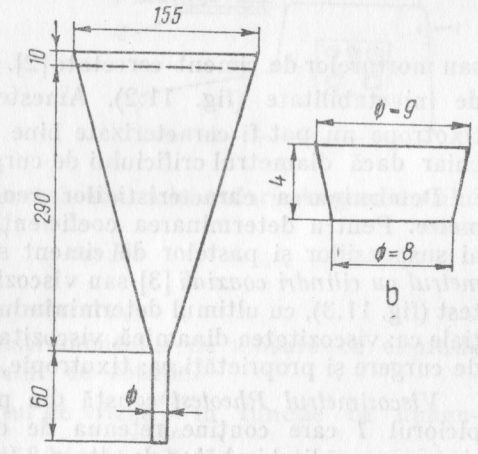


Fig. 11.1. Pîlnie pentru determinarea timpului de curgere a suspensiei (*a*) dimensiuni în mm și vas pentru determinarea separării apei (*b*) dimensiuni în cm.

noțiunea de viscozitate aparentă trebuie utilizată numai convențional pentru că ea este rezultatul unui efect combinat al coeficienților reologici, τ_0 și η_p [1, 2].

Caracterizarea *injectabilităţii* unui amestec presupune şi cunoaşterea proporţiei de apă care se separă într-un vas (fig. 11.1, *b*), după două ore de repaus a suspensiilor, pastelor

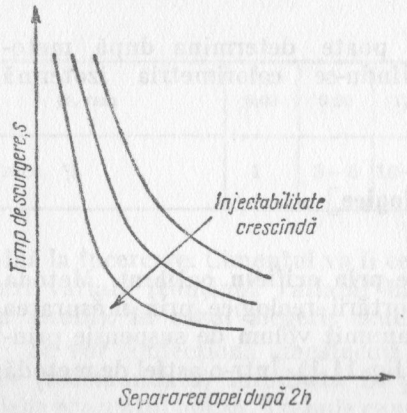


Fig. 11.2. Curba de injectabilitate.

sau mortarelor de ciment cercetate [2]. Se trasează apoi curba de injectabilitate (fig. 11.2). Amestecurile cu proprietăţi tixotrope nu pot fi caracterizate bine cu o astfel de metodă chiar dacă diametrul orificiului de curgere se poate schimba.

Determinarea caracteristicilor reologice cu reoviscozimetre. Pentru determinarea coeficienţilor reologici (§ 1.3.1) ai suspensiilor şi pastelor de ciment se poate folosi *vîscozimetrul cu cilindri coaxiali* [3] sau vîscozimetrul rotativ. Rheotest (fig. 11.3), cu ultimul determinîndu-se caracteristici esenţiale ca: viscozitatea dinamică, viscozitatea structurală, limita de curgere şi proprietăţi ca: tixotropie, reopexie etc.

Vîscozimetrul Rheotest constă din patru părţi principale: piciorul *1* care conţine reţeaua de conductori şi motorul sincron cu polischimbător de viteze *2* (sînt posibile 24 viteze), sistemul de măsură *3* compus dintr-un transformator electromecanic pentru măsurarea momentului de rotaţie care acţionează asupra cilindrului de măsurare *10*; sistemul de lucru format din cilindrul de măsurare *4*, vasul de măsurare *5* şi recipientul de termostatare *6* (cu circulaţie de lichid).

Substanţele sau materialele a căror caracteristici reologice trebuie determinate se introduc în spaţiul inelar al cilindrilor coaxiali şi se înregistrează valoarea tensiunii tangenţiale de

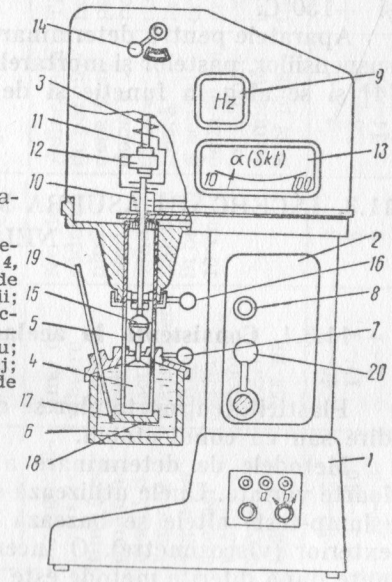


Fig. 11.3. Reovîscozimetrul rotativ Rheotest:
1 — picior; *2* — schimbător de viteză; *3* — instrument de măsură; *4, 5* — cilindrii coaxiali; *6* — vas de termostatare; *7, 14, 16, 20* — pîrghii; *8* — scală; *9* — indicator de frecvenţă; *10* — ax de torsionare; *11* — dinamometru; *12* — potenţiometru; *13* — scală indicatoare; *15* — cuplaj; *17* — fund mobil; *18* — sistem de prindere; *19* — termometru.

forfecare, τ începînd cu cele mai mici valori ale gradientului de viteză:

$$\tau = Ka$$

unde:

K este constanta aparatului;

a — indicaţia instrumentului de măsură ca expresie a momentului de rotaţie.

Cunoscîndu-se gradientul de viteză $\frac{dv}{dn}$ în funcţie de dimensiunile sistemului de cilindri coaxiali (care pot să varieze) se calculează viscozitatea dinamică η cu formula:

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{dv}{dn}} 100 \qquad (11.1)$$

Cu acest vîscozimetru se pot determina viscozităţi în domeniul $1 \cdot 10^{-2}$—10^4 Ns/m^2, tensiuni tangenţiale cuprinse între 12—$3 \cdot 10^3$ N/m^2 pentru gradiente de viteze variind între 0,2 şi $1{,}3 \cdot 10^3 \cdot s^{-1}$ la temperaturi cuprinse între —30°C şi +150°C.

Aparatele pentru determinarea proprietăţilor reologice ale suspensiilor, pastelor şi mortarelor fine de ciment sînt variate [4] şi se aleg în funcţie şi de caracteristicile amestecului.

11.3. ÎNCERCĂRI ASUPRA MORTARELOR ŞI BETOANELOR

11.3.1. Consistenţa la acelaşi conţinut de apă

Plasticitatea mortarelor se determină cu masa de răspîndire sau cu conul etalon.

Metodele de determinare a consistenţei betoanelor sînt foarte variate. Unele utilizează energia potenţială a betonului (slump-test) altele se bazează pe un aport de energie din exterior (vîscozimetre). O încercare de a corela valori obţinute după diferite metode este prezentată în tabelul 11.3 [5] fără a exista însă posibilitatea unei corelări *directe* între valori determinate prin diferite metode.

Aprecierea reală a influenţei aditivilor asupra proprietăţilor reologice ale betonului este posibilă în măsura în care se vor face progrese în cunoaşterea bazelor ştiinţifice ale metodelor şi ale utilizării lor. Determinarea consistenţei betonului se va face la 10 min şi la 30 min, de la amestecare cu apă.

11.3.2. Conţinutul în apă la consistenţă egală

Determinarea necesarului de apă în cazul folosirii aditivilor se face începînd cu 60% apă (cu aditiv) faţă de necesarul de apă pentru mortarul sau betonul cu o anumită consistenţă determinată cu metoda folosită (tabelul 11.3). Reducerea

Tabelul 11.3

Nr. crt.										
1	Schema aparatului pentru determinarea consistenţei									
2	Denumirea metodei	Tasare (Slump test)	Răspîndire Flow-test)	Grad de compactare (Walz)	Aparatul Powers	Aparatul Vébé	Sonda Hummel Rez. la penetraţie	Penetrometru Graf	Aparatul LESAGE	
3	Principiul metodei	Măsurarea tasării Δh (cm) STAS 1759-70	Diametrul turtei de beton (cm) după 15 zguduituri STAS 1759-70	$V = \frac{40}{40 - S}$ DIN 1048	Nr. zguduituri sau timp (sec) pînă cînd discul şi betonul vor avea aceeaşi înălţime STAS 1759-70	Timp de vibrare în sec. cînd discul transparent atinge perfect betonul STAS 1759-70	Nr. de căderi pînă cînd sonda pătrunde în beton 10 cm	Adîncimea de pătrundere (cm) după o cădere liberă a sondei de la 20 cm în betonul compactat DIN 1048	Timp (sec.) necesar pentru ca betonul să curgă pînă la un nivel orizontal gravat pe extremitatea tiparului	
4	Consistenţa	vîrtos	0— 2	—	>1,25	50—27	40—9	8	2— 6	60—30
		plastic	2— 9	31—50	1,25—1,11	27—10	19—3	5	6—14	30— 5
		fluid	2—15	51—60	1,10—1,04	10— 3	3—1	2	14—23	5— 1

necesarului de apă este: $(A_1 - A_2)/A_1 \times 100$ în care A_1 este greutatea sau volumul apei pentru proba martor iar A_2 pentru amestecul cu aditiv.

11.3.3. Densitatea aparentă la aceeaşi consistenţă

Densitatea aparentă ρ_a, a mortarelor se determină cu vasul cilindric de 1 l, iar în cazul betonului cu vasul de 7,5 l.

$$\rho_a = \frac{\text{masa mortar (beton)}}{\text{volumul recipientului}}$$

11.3.4. Conţinutul în aer la aceeaşi consistenţă

11.3.4.1. Determinarea aerului antrenat în betonul proaspăt. În cazul utilizării aditivilor antrenatori de aer este necesar controlul regulat al aerului antrenat la prepararea betonului dar mai ales la punerea lui în lucrare. Determinarea aerului antrenat se face prin metode diferite.

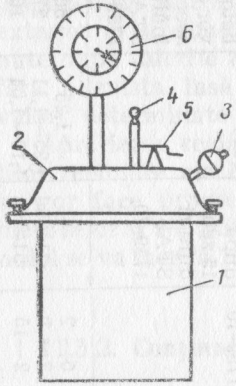


Fig. 11.4. Aparat pentru determinarea prin presiune a aerului antrenat:
1 — cilindru metalic; *2* — capac; *3* — pară pentru injectarea apei; *4* — pompă de aer; *5* — ventil pentru egalizarea presiunii; *6* — manometru.

Metoda volumetrică prin presiune (STAS 5479-67). Singurul element uşor compresibil în beton este aerul a cărui volum se determină pe baza compresibilităţii lui folosind legea Boyle-Mariotte şi utilizînd aparatul din fig. 11.4. Vasul cilindric *1* (cu volum variabil pentru mortare sau

betoane) se umple cu beton, se nivelează, se fixează apoi capacul *2* şi se injectează apa cu para *3* (sau se toarnă cu o pîlnie) pentru a completa spaţiul liber rămas între capac şi suprafaţa betonului. Se face presiune cu ajutorul unei pompe manuale de aer *4* pînă ce acul manometrului ajunge la un anumit reper de pe scara presiunilor. Se face apoi legătura între camera cu aer comprimat şi cilindrul cu beton pentru egalizarea presiunilor prin ventilul *5*. Căderea de presiune citită la manometrul *6* dă, pe o a doua scală, direct volumul de aer oclus.

Metoda volumetrică prin presiune (ASTM C 231). Aparatul este simplu (fig. 11.5) şi dă rezultate bune. Betonul se

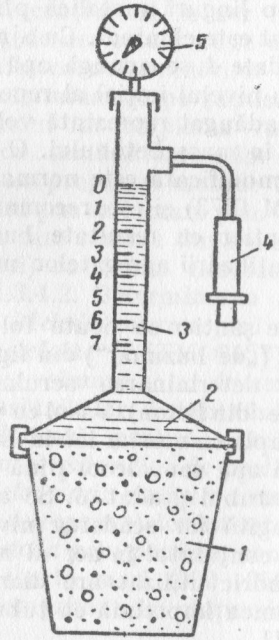


Fig. 11.5. Aparat pentru determinarea sub presiune a aerului antrenat:
1 — recipient; *2* — capac; *3* — tub gradat; *4* — pompă de aer; *5* — manometru.

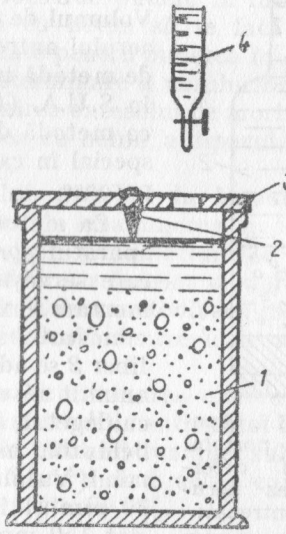


Fig. 11.6. Vas pentru determinarea aerului antrenat prin metoda volumetrică fără presiune:
1 — vas; *2* — reper; *3* — capac; *4* — biuretă.

introduce în vasul *1* (în trei straturi prin înțepare cu o vergea) se nivelează, se așază etanș capacul *2* și se umple cu apă pînă la reperul 0 de pe tubul gradat *3*. Se realizează apoi presiune cu ajutorul unei pompe de aer *4* la o anumită presiune citită pe manometru *5*. Pe tubul gradat se citește direct % aer antrenat.

Metoda volumetrică fără presiune (STAS 5479-67). Această metodă necesită o aparatură foarte simplă (fig. 11.6). În vasul cilindric *1* se introduce o anumită cantitate de beton și se umple cu apă pînă la nivelul reperului *2* fixat în capacul transparent *3*. Se amestecă apoi betonul, cu o lingură metalică pînă ce tot aerul antrenat este eliminat. Cu ajutorul unei biurete gradate *4* se adaugă apă pînă se atinge din nou nivelul inițial al reperului. Volumul de apă adăugat reprezintă volumul aerului antrenat în masa betonului. O astfel de metodă ușor modificată este normalizată în S.U.A. (ASTM C173) și este recomandată ca metodă de șantier cu rezultate bune în special în cazul utilizării agregatelor ușoare, poroase.

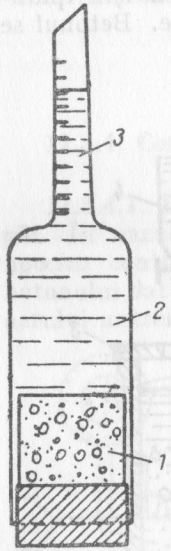


Fig. 11.7. Aparat portabil pentru determinarea aerului antrenat:
1 — vas pentru mortar; 2 — vas cilindric; 3 — tub gradat.

Ca metodă de șantier se poate folosi și aparatul *portabil* („de buzunar") din fig. 11.7 care servește la determinarea aerului din mortare (extrase din beton). Vasul cu volum cunoscut *1* se umple cu mortar iar în spațiul liber *2* se adaugă apa sau alcool pînă la un anumit nivel în tubul gradat *3*. Se astupă cu degetul, se agită iar scăderea nivelului lichidului indică conținutul în aer al mortarului. Vasul cilindric utilizat are diametrul 30 mm și înălțimea împreună cu tubul gradat 150 mm [11].

Metoda gravimetrică (ASTM C 138). Este cea mai veche metodă de determinarea aerului antrenat în betoane. Aerul antrenat se calculează cu formula:

$$\% \text{ aer} = \frac{\rho_t - \rho_a}{\rho_t} \qquad (11.2)$$

în care:

ρ_t este densitatea (masa volumică) teoretică a betonului fără goluri;

ρ_a — densitatea aparentă măsurată a betonului cercetat.

Determinarea conținutului real de aer existent în betonul pus în lucrare este esențială. Încercări comparative făcute pe betonul proaspăt au dus la concluzia că metoda de determinare a aerului sub presiune (fig. 11.5 și 11.4) este cea mai precisă [6].

Metodele descrise dau conținutul total în aer. Cu cît betonul este mai fluid proporția de aer antrenat (singurul eficient) crește și scade proporția de aer accidental.

Toate metodele descrise care utilizează betonul proaspăt indică conținutul în aer înainte de punerea sa în lucrare iar % de aer este funcție de momentul determinării. Pentru exactitatea determinărilor este necesar ca aerul antrenat să fie determinat și pe șantier la locul de punere în lucrare a betonului iar umplerea vasului cu beton să se facă după metode asemănătoare celor utilizate pentru punerea în cofraj.

S-au propus și metode de determinare a aerului oclus în betonul pus în lucrare prin cîntărirea excesului de mortar sau beton care rămîne după umplerea cu beton a tiparului (cofrajului) cu volum cunoscut [7].

11.3.4.2. **Determinarea aerului antrenat în betonul întărit.** *Metoda microscopică* constă în examinarea unor secțiuni șlefuite (ASTM C457) iar prin planimetrare se poate obține, volumul total de aer, distribuția bulelor de aer după dimensiunile lor, distanța între ele. Este o metodă de laborator mai delicată, precisă, care dă indicații foarte utile asupra *spectrului sistemului de pori*.

Metoda prin cîntărire constă în determinarea diferenței în greutatea epruvetelor întărite fără și cu aditiv antrenator de aer.

Metoda prin presiune constă în pătrunderea apei sub presiuni foarte mari (300—350 daN/cm²) cînd aerul existent este comprimat în proporție de peste 99,5%.

11.3.5. Separarea apei la consistență egală

Separarea apei din suspensii, paste și mortare fine de ciment se poate face așa cum s-a descris la punctul 11.2.2 fig. 11.1, *b*. Pentru mortare (cu agregat mai mare de 1 mm) și

betoane de ciment, este indicată metoda RILEM (fig. 11.8). Într-un recipient cilindric *1* (∅=120 mm, *l*=90 mm) se introduce mortarul sau betonul în trei straturi, compactate fiecare prin înţepare cu o vergea, pînă la marginea superioară

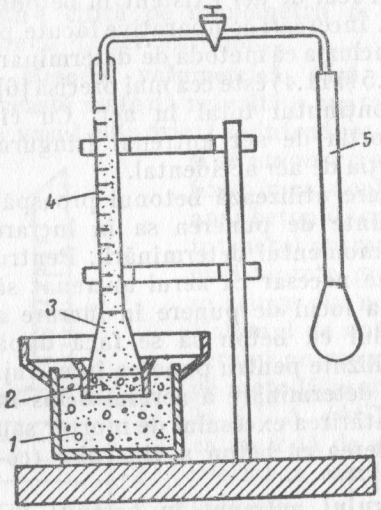


Fig. 11.8. Aparat pentru măsurarea apei separate din beton:

1 — cilindru metalic; *2* — inel de cupru; *3* — pîlnie din sticlă; *4* — biuretă gradată; *5* — tub de aspiraţie.

a părţii cilindrice. După nivelare în amestec se aşază un inel de cupru *2* (∅=55 mm) care se presează încît să pătrundă pînă la adîncimea fixată de 3 suporţi care se sprijină pe cilindrul exterior (pătrunde 18 mm în amestec). O pîlnie din sticlă *3* se aşază etanş pe inel iar pîlnia este în legătură cu o biuretă gradată *4* şi cu un tub de aspiraţie *5*. Se introduce tetraclorură de carbon pînă la un anumit reper de pe biureta gradată *4*. Apa care separă deplasează prin forţa gravitaţiei tetraclorura de carbon şi se adună în biuretă. Citirile se fac după 4 min (începînd de la nivelarea mortarului sau betonului), apoi din 2 în 2 min timp de o jumătate de oră urmate de citiri din 10 în 10 min pînă la sfîrşitul sedimentării şi separării apei (ASTM C243). Rezultatele se înscriu pe diagrame reprezentînd cm^3 apa separată (în ordonată) funcţie de timp. Dacă se dizolvă iod în tetraclorură de carbon soluţia se colorează intens iar apa separată se citeşte mai uşor.

Metoda suedeză recomandă creerea unui gol în centrul feţei superioare a epruvetei şi curgerea apei separate printr-o

ţeavă care traversează vertical fundul tiparului şi are extremitatea superioară în dreptul locaşului creat pentru separarea apei [8].

11.3.6. Priza mortarelor şi betoanelor

Influenţa aditivilor modificatori de priză poate diferi mult cînd se trece de la paste la mortare şi la betoane de ciment ca urmare în primul rînd, a raportului *a/c* şi consecinţă a concentraţiei soluţiei (§ 3.2.2) în contact cu cimentul.

Priza mortarelor fine de ciment se determină pe mortare 1:3 cu aparatul Vicat, începutul prizei fiind momentul cînd acul Vicat (ataşat la dispozitivul de cădere cu greutatea totală de 1 000 g) se opreşte la distanţa de 2,5 mm (dimensiunea maximă a agregatului), iar sfîrşitul de priză este momentul cînd acul nu pătrunde mai mult de 2,5 mm.

Măsurarea *prizei unui beton* se poate face fie asupra mortarului extras din beton, fie determinînd la diferite intervale de timp forţa necesară smulgerii unei bare de oţel din beton după recomandările RILEM [8] pe baza metodei Kelly şi Bryant [9].

Într-un tipar de oţel 600×150×130 (înălţimea) mm sînt fixate şi bine centrate bare de oţel inoxidabil (∅=10 mm la 50 mm una de alta, lungimea de 200 mm) unul din capete avînd o parte conică (∢=45°) iar celălalt capăt fiind găurit pentru a se prinde la aparatul de măsurare a rezistenţei la tracţiune axială (care poate dezvolta o forţă de 500 N). După fixarea barelor de oţel se introduce betonul în tipar şi se compactează. Din timp în timp se fac încercări prin smulgerea axială a barelor cu o viteză de 4N/s şi se măsoară forţa de tracţiune înregistrată din care se scade greutatea barei din oţel. Rezultatele se pot exprima fie reprezentînd adeziunea barei de oţel la beton în funcţie de timp ca în fig. 11.9 (metoda Kelly şi Bryant în care se pot folosi şi alte tipare) fie reprezentînd variaţia forţei de tracţiune *F* funcţie de timp (fig. 11.10). După prima metodă începutul de priză este dat de intersecţia tangentei la curbă cu abscisa iar după metoda din fig. 11.10 de intersecţia liniei dusă prin punctele de măsură cu linia ce corespunde forţei de 100 N.

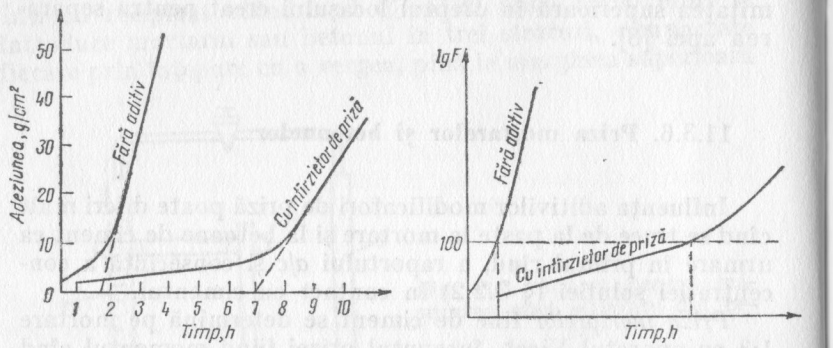


Fig. 11.9. Determinarea prizei betonului prin variația adeziunii.

Fig. 11.10. Determinarea prizei betonului prin variația forței de smulgere.

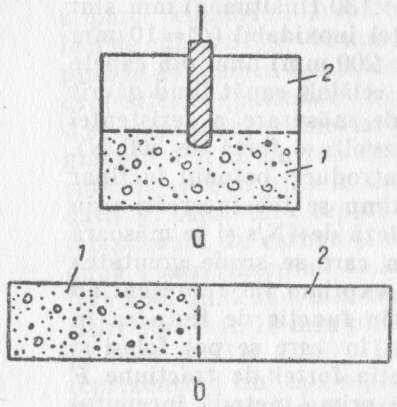


Fig. 11.11. Turnarea cuburilor (*a*) și a prismelor (*b*) pentru cercetarea efectului întîrzietorilor de priză.

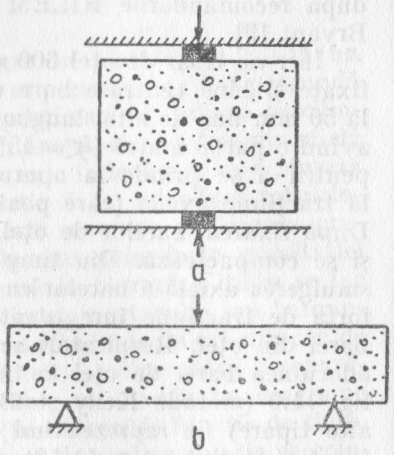


Fig. 11.12. Determinarea rezistențelor mecanice ale betoanelor turnate în straturi.

Cînd întîrzietorii de priză se folosesc la betonarea fără rosturi, prezintă importanță rezistența și evoluția rezistenței la contactul betonului cu întîrzietor față de betonul proaspăt turnat [10]. În acest scop se pot folosi cuburi cu latura de 15 sau 20 cm (fig. 11.11, *a*) sau prisme 55×10×10 cm (fig. 11.11, *b*) care se umplu pe jumătate cu beton cu întîrzietor iar după un timp (în funcție de condițiile de lucru) se umplu cealaltă jumătate din tipar cu beton fără aditiv și se încearcă la întindere prin despicare (fig. 11.12, *a*) sau la întindere prin încovoiere (fig. 11.12, *b*) la diferite intervale de timp.

11.3.7. Contracția plastică

Contracția plastică se produce înainte de sfîrșitul prizei datorită pierderii rapide a apei. Determinarea recomandată prin RILEM [8] va fi descrisă mai jos.

Un tub plastic semicircular cu diametrul de 125 mm și lungimea de 500 mm închis la capete este acoperit cu o foaie subțire din material plastic. Se toarnă beton sau mortar, se compactează (50 înțepături cu o vergea) se nivelează și se introduc două tije de reper la distanța de 250 mm simetrice față de mijlocul tubului. Se păstrează la 20°C, la 65% umiditate relativă și o viteză a curentului de aer de 0,1 m/s. Se măsoară distanța între repere cu ajutorul microscopului după primele 45 min și apoi din 15 în 15 min timp de 48 ore trasîndu-se curba de evoluție a contracției în timp (fig. 4.22). Valoarea caracteristică este contracția la 24 ore.

Pentru măsurări precise și la intervale foarte mici de timp (acceleratori de priză și întărire) s-a descris metoda din fig. 3.8.

11.3.8. Rezistențe mecanice

Rezistențele mecanice ale mortarelor și betoanelor întărite se determină la 1, (2), 3, 28 și 90 zile pe epruvete cubice sau prismatice (STAS 1275-70). Temperatura de păstrare a epruvetelor va fi 20°C cu excepția utilizării acceleratorilor de

priză şi întărire cînd păstrarea epruvetelor se face la 5 şi 20°C iar în cazul întîrzietorilor de priză la 5, 20 şi 30°C. La folosirea aditivilor antigel epruvetele se confecţionează la +5°C iar păstrarea lor este asigurată la —5°C timp de 3 sau 7 zile cînd se fac şi determinări ale rezistenţelor mecanice, iar după 7 zile epruvetele se păstrează la +5°C pentru încercări la 28 zile sau la termene mai îndelungate.

11.3.9. Contracţia la uscare

Contracţia mortarelor se determină pe epruvete 4 ×4 ×16 cm iar contracţia betoanelor pe epruvete prismatice 55 ×10 × × 10 cm în intervalul pînă la 90 zile (STAS 2833-72).

11.3.10. Sorbţia de apă prin capilaritate

Determinarea sorbţiei capilare este necesară în special în cazul utilizării aditivilor care măresc gradul de impermeabilitate al betonului (§ 5.2.2).

Pentru determinare (fig. 11.13) se utilizează epruvete prismatice *1* din mortar sau din beton, care după o întărire prealabilă la 20°C şi 50% umiditate, se cîntăresc, se aşază în vasul *2* pe fundul căruia se află un strat de nisip saturat cu apă *3* şi se acoperă etanş pentru păstrarea unei umidităţi

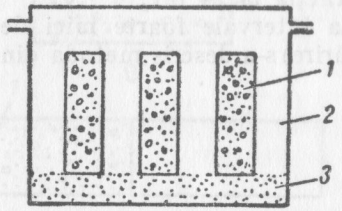


Fig. 11.13. Cutie cu epruvete pentru determinarea sorbţiei capilare.

de saturaţie. Se pot folosi recipiente cu menţinerea unui nivel constant al apei în care sînt introduse epruvetele.

O metodă precisă propusă de Stolnicov care evită cîntăririle este prezentată în fig. 11.14 [11]. Recipientul de absorb-

ţie *1* se umple cu apă din rezervorul *2* pînă la acelaşi nivel cu apa din tubul calibrat *3*. Epruveta *4* se aşază pe o placă perforată, prin intermediul unei hîrtii de filtru. Se citeşte pe tubul calibrat apa absorbită în timp.

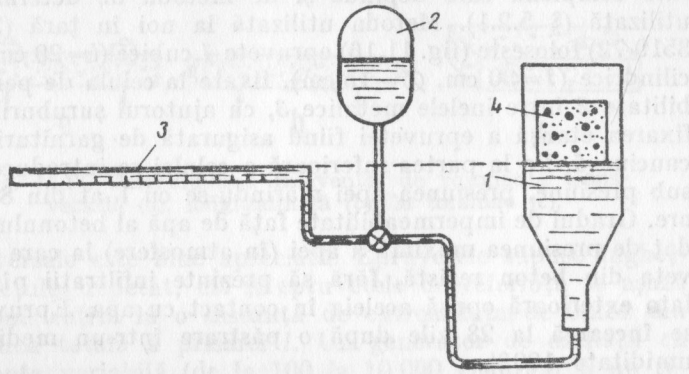


Fig. 11.14. Aparat pentru determinarea sorbţiei capilare:
1 — recipient; *2* — rezervor cu apă; *3* — tub calibrat; *4* — epruvetă.

Se reprezintă grafic (fig. 11.15) sorbţia capilară g/cm², în timp, iar curbele de sorbţie dau informaţii preţioase asupra structurii capilare a materialelor.

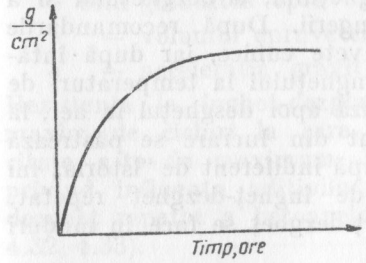


Fig. 11.15. Curba sorbţiei capilare.

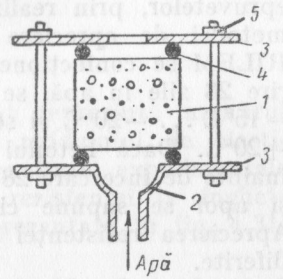


Fig. 11.16. Instalaţie pentru determinarea permeabilităţii betonului:
1 — epruvetă; *2* — celula metalică; *3* — plăci metalice; *4* — şuruburi; *5* — garnituri de etanşare.

11.3.11. Gradul de impermeabilitate

Permeabilitatea mortarelor și betoanelor este o proprietate complexă care depinde și de metoda de determinare utilizată (§ 5.2.1). Metoda utilizată la noi în țară (STAS 3519-72) folosește (fig. 11.16) epruvete *1* cubice ($l=20$ cm) sau cilindrice ($l=30$ cm, $\varnothing=15$ cm), fixate la celula de permeabilitate *2* între inelele metalice *3*, cu ajutorul șuruburilor *4*, fixarea etanșă a epruvetei fiind asigurată de garniturile de cauciuc *5*. Pe la partea inferioară a celulei se introduce apa sub presiune, presiunea apei mărindu-se cu 1 at din 8 în 8 ore. Gradul de impermeabilitate față de apă al betonului este dat de presiunea maximă a apei (în atmosfere) la care epruveta din beton rezistă, fără să prezinte infiltrații pînă la fața exterioară opusă aceleia în contact cu apa. Epruvetele se încearcă la 28 zile după o păstrare într-un mediu cu umiditate 100%.

11.3.12. Rezistența la îngheț-dezgheț repetat

Modul de lucru pentru aprecierea rezistenței la îngheț repetat a betoanelor diferă de la o țară la alta prin păstrarea epruvetelor, prin realizarea înghețului, a dezghețului și a metodei de apreciere a distrugerii. După recomandările RILEM se confecționează epruvete cubice, iar după întărire 28 zile în apă, se supun înghețului la temperaturi de $-15°C \ldots -20°C$ și se realizează apoi desghețul în aer, la $+20°C$. Dacă betonul este luat din lucrare se păstrează înainte de încercare 28 zile în apă indiferent de "istoria„ lui și apoi se supune ciclurilor de îngheț-dezgheț repetat. Aprecierea rezistenței la îngheț-dezgheț se face în moduri diferite.

Determinarea rezistențelor mecanice. Pierderea rezistenței la compresiune determinată pe cuburi cu latura de 20 sau 30 cm este dată de numărul maxim de cicluri de îngheț-dezgheț repetat la care betonul rezistă fără să piardă mai mult de 25% din rezistența sa. Se pot face determinări pe cilindri sau prisme.

Metoda frecvenței de rezonanță. Metoda frecvenței de rezonanță se bazează pe determinarea modulului de elasticitate din frecvența de rezonanță (fig. 11.17) transversală (*a*), longitudinală (*b*) sau de torsiune (*c*). Metoda rezonanței

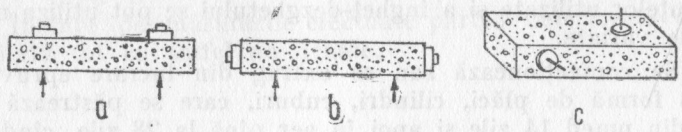


Fig. 11.17. Determinarea frecvenței de rezonanță transversală (*a*), longitudinală (*b*), la torsiune (*c*).

transversale este bine apreciată. Epruvetele supuse înghețdezghețului repetat, cît și epruvetele de referință se așază pe două cuțite la o distanță de extremitate de 0,224 din lungimea totală a prismei l. Un generator de oscilații cu frecvența variabilă (de la 100 la 10 000 cicluri/s) și un receptor, sînt așezate pe fețele epruvetei. Se variază frecvența de oscilații iar în momentul rezonanței f se calculează modulul de elasticitate dinamic E_d cu relația:

$$E_d = 4f^2 l^2 \frac{G}{g \cdot V} \qquad (11.3)$$

în care:

G este greutatea epruvetei;

V — volumul epruvetei;

g — accelerația gravitațională.

Rezistența la îngheț-dezgheț repetat reprezintă numărul maxim de cicluri la care scăderea modulului de elasticitate este de maximum 15%. Rezultate experimentale privind influența aditivilor asupra rezistenței la îngheț-dezgheț repetat a betoanelor sînt prezentate în fig. 4.31, 4.32, 4.33).

Variația dimensională a epruvetelor. Metoda se bazează pe variația dimensiunilor epruvetelor supuse înghețdezghețului repetat utilizînd un extensometru mecanic cu o precizie de 0,001%. Rezultatele se înscriu sub forma graficelor reprezentînd în ordonată expansiunea ($\mu m/m$), iar în abscisă numărul de cicluri.

11.3.13. Rezistența la îngheț-dezgheț repetat cu folosirea substanțelor chimice pentru dezgheț

Pentru cercetarea influenței distructive simultane a substanțelor utilizate și a înghețului-dezghețului se pot utiliza metode variate.

Se confecționează sau se extrag din lucrare epruvete sub formă de plăci, cilindri, cuburi, care se păstrează în mediu umed 14 zile și apoi în aer pînă la 28 zile, cînd se pregătesc și se supun încercării. Epruvetele se acoperă pe cinci fețe cu substanțe impermeabile (polietilenă, rășini epoxidice etc.) iar pe suprafața liberă se toarnă o soluție folosită pentru dezgheț care pătrunde în beton pe o adîncime de 2—3 mm. Corpurile de probă se supun înghețului la temperatura de —18°C timp de 16—17 ore și apoi se dezgheață în aer la temperatura de 20°C timp de 7—8 ore (se realizează un ciclu în timp de 24 ore). Aprecierea comportării betonului și a calității lui se poate face prin:

— pierderea de masă raportată la suprafața supusă acțiunii substanței de dezgheț după 10—50 cicluri;

— adîncimea de distrugere după 10—50 cicluri;

— procentul de suprafață deteriorată după 10—50 cicluri.

După recomandările RILEM aprecierea calității betonului se face pe baza valorilor limită prezentate în tabelul 11.4 [12]. Se mai poate face aprecierea prin examinarea

Tabelul 11.4

Nr. cicluri	ΔG, mg/mm calitate		Adîncimea deteriorată mm calitate		Suprafața deteriorată, % calitate	
	mediocră	bună	mediocră	bună	mediocră	bună
10	0,5	0,2	2	0,2	20	10
20	1,5	0,2	3	0,4	30	20
25	3	0,2	5	0,6	40	20
30	3,8	0,2	6	0,6	50	20
40	4,5	0,2	8	0,8	70	25
50	5	0,2	10	1,0	90	25

aspectului epruvetelor și acordarea de note de la 0—5 (norme americane și austriece), nota 0 fiind acordată în cazul cînd nu se constată nici o deteriorare, iar nota 5 cînd deteriorarea este atît de avansată încît se văd pe suprafață granule mari de agregat dezvelite.

Înainte de măsurările efectuate partea deteriorată este spălată tot cu astfel de lichide.

11.3.14. Aderența

Această încercare este practicată atît pentru mortarele de tencuială cu aditivi care îmbunătățesc coeziunea, cît și pentru adezivi.

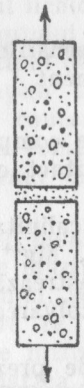


Fig. 11.18. Determinarea aderenței, pe prisme.

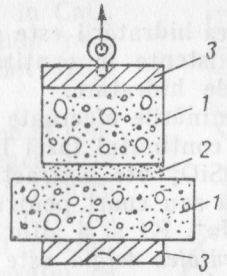


Fig. 11.19. Determinarea aderenței, pe cuburi și blocuri din beton:
1 — beton; *2* — mortar (adeziv); *3* — plăci metalice.

Determinarea se poate face fie folosind jumătăți de prismă de 4 ×4 ×16 cm (fig. 11.18), fie zidind două blocuri din beton întărit cu ajutorul mortarului (fig. 11.19). Mortarul trebuie să se întărească 1 zi în tipar, 27 zile la 20°C și 95% umidi-

tate relativă iar apoi 14 zile la 20°C și 65% umiditate relativă. Determinarea aderenței se face prin tracțiune directă. Forța necesară dezlipirii este determinată atît de forțele de adeziune cît și de ancorările mecanice (aderența).

Extragerea soluțiilor apoase se face fie prin decantare, fie prin filtrare sub vid (fig. 10.9) sau prin filtrare sub presiune (fig. 10.10).

11.4. DETERMINĂRI SPECIALE

Cercetarea aditivilor în scopul atestării lor, a cunoașterii mecanismului lor de acțiune, a folosirii raționale, presupune efectuarea și a altor determinări fizico-chimice.

11.4.1. Compoziția fazei lichide a suspensiilor, pastelor, mortarelor și betoanelor de ciment

Cinetica hidratării este strîns legată de compoziția fazei lichide existente în cantități mici în contact cu cimentul în curs de hidratare.

Determinările efectuate curent sînt: alcalinitatea totală, *p*H-ul și conținutul fazei lichide în: Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, AlO_2^-, $H_2SiO_4^{2-}$ etc. Extracțiile apoase se păstrează în vase de polietilenă sau cuarț pentru a preveni dizolvarea din sticlă a Ca^{2+}, Na^+, K^+ și a altor ioni.

Alcalinitatea totală este determinată de prezența anionilor acizilor slabi ($HSiO^-_3$, HCO^-_3, CO^{2-}_3, SiO^{2-}_3) și alte substanțe care hidrolizînd formează ioni OH^-. Alcalinitatea totală se determină prin titrarea soluției cu un acid în prezența de metiloranj pînă la virarea coloratiei galbene în oranj (*p*H=4) și se exprimă în miligrame echivalente de acid necesare pentru a neutraliza 1 l de soluție.

Conținutul în ioni de Na^+ și K^+ se poate determina la fotocolorimetru cu flacără (fig. 10.5). Întrucît prezența calciului în soluția de analizat constituie o sursă de erori, se folosesc soluții etalon cu conținut de CaO cunoscut și apropiat de conținutul în Ca^{2+} al soluției de analizat.

Conținutul în ioni de calciu al soluțiilor apoase se poate determina prin metode variate în funcție de compoziția soluției, precizia cerută, rapiditatea, o metodă simplă fiind determinarea complexometrică [13].

*p*H-*ul*, *conținutul în cloruri*, *sulfați*, *azotați* a soluțiilor se determină după metodele descrise la § 10.3.

11.4.2. Dozarea clorurilor în betonul întărit

Cercetări experimentale arată că extragerea clorurilor din betonul întărit depinde de raportul lichid/solid folosit și aceasta datorită faptului că compușii care leagă $CaCl_2$ (de tipul $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$) se descompun după ecuații diferite în funcție de concentrația soluției în CaO. Extragerea completă este posibilă prin folosirea unui extractor „Soxhlet" (fig. 11.20).

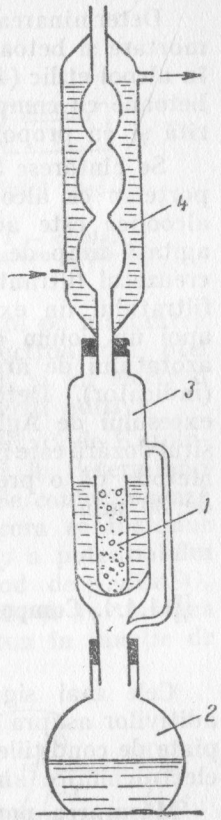


Fig. 11.20. Extractorul Soxhlet:
1 — cartuș filtrant;
2 — balon din sticlă;
3 — vas cu sifon;
4 — refrigerent.

O probă medie de 1 kg beton se concasează, se macină încît să treacă prin sita 0,088 mm. Se usucă la 105°C. Pentru determinare se cîntăresc 2 g material uscat și se introduc în cartușul filtrant *1*. Pe la partea superioară a vasului cu sifon *3* se introduce o cantitate de apă distilată suficientă pentru amorsarea sifonului, soluția deversînd în balonul *2*. Se încălzește balonul pînă la fierberea soluției și se lasă extractorul să funcționeze timp de 6 ore. După răcire se scoate balonul *2* și se adaugă cîteva picături de acid azotic 2n pentru a dizolva cristalele care eventual s-au format în lichid. În extract se dozează ionul Cl^- cu $AgNO_3$ (§ 10.2.2.5).

11.4.3. Determinarea clorurii de calciu libere în cursul hidratării cimentului

Determinarea cantitativă a clorurii de calciu libere din mortare și betoane se bazează pe marea solubilitate a $CaCl_2$ în alcool etilic (400 g/l). Metoda a fost utilizată cu succes în betoane cu compoziții diferite, cu cimenturi de natură diferită și cu proporții variabile de $CaCl_2$ [17].

Se cîntăresc 5—10 g material, se macimă într-un vas de porțelan cu alcool etilic (aproximativ 1 200 ml). Suspensia alcoolică este adusă cantitativ într-un balon de 250 ml, agitată timp de 3 min și apoi filtrată. Se spală balonul și creuzetul filtrant cu alcool (aproximativ 10 ml). Se adaugă filtratului un exces de soluție apoasă de $AgNO_3$ 0,05n și apoi un volum de acid azotic 1 n egal cu 1/5 din volumul azotatului de argint utilizat și 1 ml soluție de alaun feric (indicator). Determinarea clorului se face prin dozarea excesului de $AgNO_3$ cu o soluție de NH_4SCN 0,05n. Sfîrșitul dozării este indicat de apariția unei colorații roz (§ 10.2.2). Metoda dă o precizie de ordinul 2% și durează mai puțin de 30 min.

11.4.4. Comportarea electrochimică a aditivilor

Cele mai sigure metode de determinare a influenței aditivilor asupra coroziunii oțelului în beton sînt cele apropiate de condițiile de utilizare practică ale acestora. Metodele electrochimice sînt rapide și dau indicații utile.

Măsurarea potențialului electrocinetic. Metoda se utilizează pentru cercetarea acțiunii aditivilor în extractele apoase. Determinarea se face cu ajutorul potențiostatului după schema din fig. 11.21. Celula este alcătuită dintr-un electrod nepolarizabil iar electrodul de lucru este o bară sau un disc din oțel bine șlefuit și decapat. Electrolitul este o soluție ce conține și aditivul a cărui acțiune se cercetează. Se trasează curbe de variație a potențialului în funcție de densitatea de curent (fig. 7.7) sau de variație a potențialului

în timp (fig. 7.8), care arată acțiunea corosivă sau inhibitoare a aditivului în condițiile studiate.

Măsurarea potențialului oțel/beton. Metoda recomandată prin RILEM [8] pentru determinarea potențialului oțel-beton

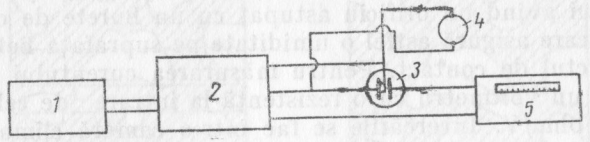


Fig. 11.21. Schema determinării potențialului electrocinetic:
1 — regulator de tensiune; *2* — potențiostat; *3* — celula; *4* — milivoltmetru; *5* — dispozitiv de înregistrare a potențialului.

este metoda KAESCHE [14] care se bazează pe măsurarea potențialului celulei formată dintr-un electrod din oțel introdus într-o soluție saturată de $Ca(OH)_2$ și un electrod de platină. În soluție se pot introduce diferiți aditivi.

O astfel de metodă modificată a fost utilizată de Karpinsky [15] într-o formă simplă utilizată azi în determinări practice pe epruvete și pe beton „in situ". Se confecționează epruvete cilindrice din beton în axul cărora se introduc bare din oțel. Se măsoară variația în timp a potențialului oțelului din beton raportat la un electrod de $Cu/CuSO_4$ (nepolarizabil), după schema din fig. 11.22, și se trasează curbele de variație a potențialului oțel-beton în funcție de timp.

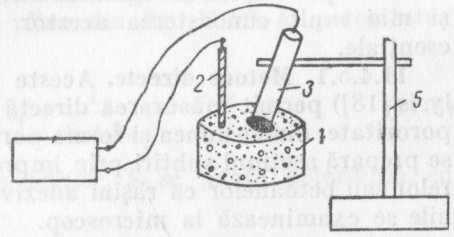


Fig. 11.22. Instalație pentru determinarea potențialului oțel-beton:
1 — epruvetă; *2* — fir din oțel; *3* — electrod $Cu/CuSO_4$; *4* — milivoltmetru; *5* — stativ.

Pentru aprecierea influenței aditivilor, se pot utiliza curbe de referință ale mortarelor de ciment conținînd proporții variabile de $CaCl_2$.

În această metodă rolul de electrolit îl îndeplineşte pasta, mortarul sau betonul de ciment din epruvete sau din construcţie. Electrodul nepolarizabil $Cu/CuSO_4$ este format dintr-o tijă de cupru introdusă într-o soluţie saturată de $CuSO_4$, dintr-un cilindru din material plastic, fundul cilindrului avînd un orificiu astupat cu un burete de cauciuc poros, care asigură astfel o umiditate pe suprafaţa betonului în punctul de contact. Pentru măsurarea curentului se utilizează un voltmetru cu o rezistenţă la intrare de cel puţin 10 000 ohm/V. Încercările se fac într-o cameră climatizată. Curentul electric ia naştere la contactul oţelului cu produsele de hidratare ale cimentului, ori concentraţia acestor produse variază în mortare şi betoane cu temperatura şi cu umiditatea relativă.

11.4.5. Determinarea mărimii, naturii şi distribuţiei porozităţii

Proprietăţile betonului ca material compozit sînt determinate în mare măsură de proprietăţile matricei, care, la rîndul ei, este un sistem eterogen în care una din faze este porozitatea.

Determinarea *caracteristicilor porozităţii* (porozitate totală, mărimea porilor, distribuţia şi forma lor) este un pas esenţial în evaluarea proprietăţilor şi în controlul de calitate al betonului. Utilizarea aditivilor, a căror influenţă se manifestă în special prin modificarea structurii betonului, impune şi mai mult cunoaşterea acestor caracteristici structurale esenţiale.

11.4.5.1. **Metode directe.** Aceste metode (steorogical analysis [18]) permit măsurarea directă a unor caracteristici ca: porozitate, dimensiunea şi forma porilor. Pentru determinare se prepară secţiuni subţiri prin impregnarea pastelor, mortarelor sau betoanelor cu răşini adezive colorate [4] iar secţiunile se examinează la microscop.

Porozitatea totală ε_t este dată de formula:

$$\varepsilon_t = \frac{V_p}{V_p - V_m} \qquad (11.4)$$

în care:

V_p este volumul porilor;

V_m — volumul matricei.

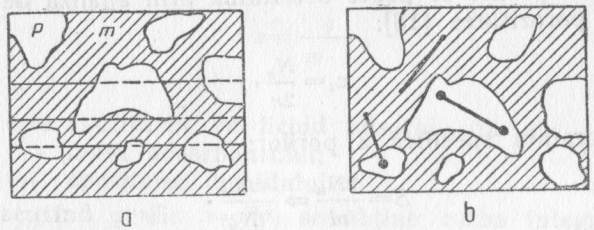


Fig. 11.23. Determinarea caracteristicilor porozităţii prin analiza steorologică:
p — pori; m — matrice.

O secţiune plană la microscop (fig. 11.23) permite determinarea porozităţii totale utilizînd formula:

$$\varepsilon_t = \frac{A_p}{A_p + A_m}, \qquad (11.5)$$

în care:

A_p este suprafaţa porilor în secţiune şi se poate determina cu masa de integrare;

A_m — suprafaţa matricei.

Dacă pe microfotografia obţinută se trasează o serie de linii şi se măsoară lungimea medie a segmenţilor care străbat porii L_p (porţiunile punctate din fig. 11.23, *a*) şi care străbat matricea L_m (porţiunile pline din fig. 11.23, *a*) porozitatea totală se poate afla:

$$\varepsilon_t = \frac{L_p}{L_p + L_m}. \qquad (11.6)$$

Suprafaţa specifică a porilor S se poate determina cu formula:

$$S = \frac{S_{p \cdot m}}{V_p + V_m}, \qquad (11.7)$$

în care S_{pm} este suprafaţa de contact por-matrice.

Dacă în secțiunea din fig. 11.23, *b* se duc *n* segmente de dreaptă cu lungimea *l* și se notează cu N_m numărul punctelor de intersecție por-matrice și cu N_p numărul punctelor din interiorul porilor se poate determina prin analiza de intercepție porozitatea [18]:

$$\varepsilon_t = \frac{N_p}{2n}, \tag{11.8}$$

iar suprafața specifică a porilor:

$$S = \frac{2N_m}{nl} \Rightarrow \frac{4\varepsilon N_m}{lN_p}. \tag{11.9}$$

Dimensiunea medie și distribuția mărimii porilor se poate determina folosind noțiunea de *rază hidraulică a porilor* r_h dată de formula:

$$r_h = \frac{2V_p}{S} \tag{11.10}$$

sau prin folosirea analizei de intercepție:

$$r_h = \frac{2\varepsilon}{S} = \frac{lN_p}{2N_m} \tag{11.11}$$

11.4.5.2. **Metodele bazate pe adsorbție și condensare capilară.** Aceste metode sînt variate și se folosesc pentru determinarea structurii corpurilor poroase folosind relația fundamentală Thomson-Kelvin:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{V}{RT}\frac{2\gamma}{r} \tag{11.12}$$

în care:

p_0 este presiunea vaporilor saturați pe o suprafață plană;
p — presiunea vaporilor în capilarul cu raza r;
V — volumul lichidului;
γ — tensiunea superficială a lichidului la temperatura T;
R — constanta generală a gazelor.

Mărimea p corespunde presiunii de echilibru a vaporilor în contact cu adsorbantul și se află din izoterma de adsorbție. Valorilor p_1, p_2, p_3 le corespund razele de curbură ale meniscului: r_1, r_2, r_3. Presupunînd că volumul lichidului umple toate capilarele se poate calcula volumele de lichid din capilarele de rază dată:

$$v = \frac{g}{m \cdot \rho}$$

unde:

g este cantitatea de lichid adsorbit, în g;
m — masa adsorbantului;
ρ — densitatea lichidului.

Reprezentînd grafic $v = f(r)$ se obține curba integrală de distribuție a porozității (fig. 11.24) sau reprezentînd grafic derivata dv/dr (sau $dv/d \lg r$) în funcție de r (sau $\lg r$) se obține curba diferențială de structură a porilor (fig. 11.25). Existența mai multor maxime pe curba de distribuție a porilor poate caracteriza materialele prin categorii de pori, clasificați după mărimea lor.

Metodele prin adsorbție permit determinarea porozității fine cu dimensiuni de ordinul 2—20 nm (care nu pot fi determinate cu alte metode). Fenomenele de histerezis care se obțin foarte deseori prin desorbție sînt legate de forma porilor.

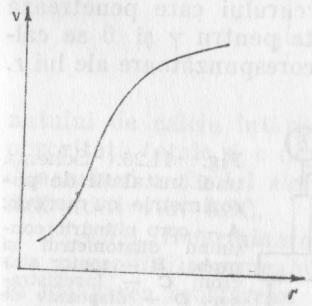


Fig. 11.24. Curba integrală de distribuție a porilor.

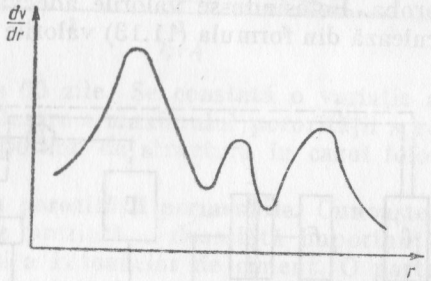


Fig. 11.25. Curba diferențială de distribuție a porilor.

11.4.5.3. **Porozimetria cu mercur.** Această metodă permite determinarea distribuției porilor și a porozității utilizînd penetrarea mercurului prin vacuum și prin presiuni

ridicate. Metoda se bazează pe corelația care există între presiunea p sub care mercurul pătrunde în porii materialului și raza porilor r:

$$p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \qquad (11.13)$$

unde:

γ este tensiunea superficială a mercurului egală cu 0,48 N/m;

θ — unghiul de umezire al mercurului care este cuprins între 130 și 140°.

Practic se folosește instalația prezentată simplificat în fig. 11.26.

Materialul de cercetat se introduce într-un dilatometru cu mercur așezat în corpul cilindric A. Cu ajutorul pompei F crește presiunea sub care mercurul penetrează proba. Presiunea multiplicată în E este înregistrată în C prin intermediul dispozitivului de control D. Instalația funcționează automat prin intermediul releului electronic G care acționează asupra motorului sincron B. În funcție de presiunea aplicată se calculează volumul mercurului care penetrează proba. Folosindu-se valorile adecvate pentru γ și θ se calculează din formula (11.13) valorile corespunzătoare ale lui r.

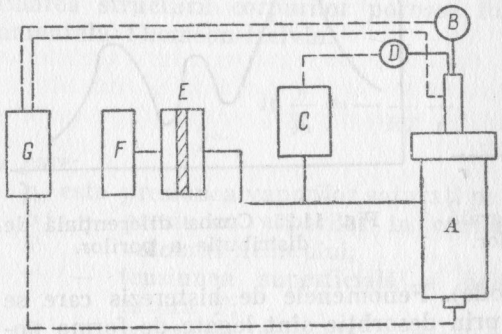


Fig. 11.26. Schema unei instalații de porozimetrie cu mercur: *A* — corp cilindric conținînd dilatometrul și proba; *B* — motor sincron; *C* — înregistrator; *D* — dispozitiv de control; *E* — multiplicator de presiune; *F* — pompă de joasă presiune; *G* — releu electronic.
— circuitul fluidelor;
- - circuitul electric.

Metoda dă bune rezultate datorită faptului că mercurul nu aderă de material și nu este compresibil, permițînd determinări pînă la presiuni de 1 500 daN/cm^2.

În fig. 11.27 este reprezentată curba diferențială și curba integrală a porozității și a distribuției acesteia în structura unor paste de ciment P_7 (v. tabelul 1.4) cu raportul a/c = =0,40 și în cazul folosirii a 0,30% aditiv de tipul lignosulfonatului de calciu întărite 60 zile. Se constată o variație a porozității totale și o deplasare a maximului porozității spre dimensiuni mai mici ale porilor de structură în cazul folosirii aditivului LSC.

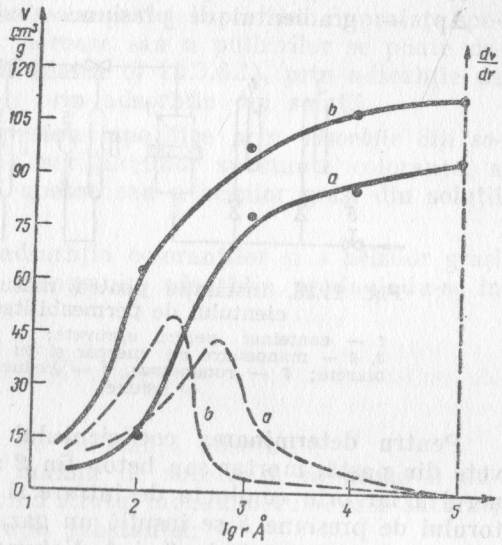


Fig. 11.27. Curbele integrale (linie plină) și diferențiale (linie punctată) de distribuție a porilor: *a* — ciment P_7 cu raport a/c=0,40; *b* — ciment P_7 cu raport a/c= =0,40 și 0,3% LSC.

11.4.5.4. **Determinarea porozității permeabile.** Cunoașterea porozității permeabile prezintă o deosebită importanță în utilizarea mortarelor și a betoanelor de ciment. O parte din porozitatea deschisă (pori în formă de „călimară" sau „fund de sac") influențează curgerea numai în faza inițială căci ei nu sînt permeabili la fluide.

Presupunînd curgerea fluidelor în regim permanent porozitatea permeabilă se poate determina folosind instalația din fig. 11.28 [19] cu ajutorul căreia se poate determina *coeficientul de difuziune D:*

$$D = \frac{\eta Q l}{A \Delta p} \qquad (11.14)$$

în care:

Q este debitul de gaz măsurat la rotametrul 7;
η — viscozitatea gazului;
l — grosimea epruvetei;
A — secțiunea epruvetei;
Δp — gradientul de presiune.

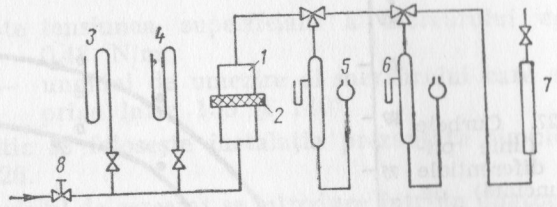


Fig. 11.28. Instalație pentru măsurarea coeficientului de permeabilitate:
1 — conteiner pentru epruvete; *2* — epruvetă; *3, 4* — manometre cu mercur și cu apă; *5, 6* — biurete; *7* — rotametru; *8* — reducător de presiune.

Pentru determinarea coeficientului de difuziune epruvete din pastă, mortar sau beton fin *2* se fixează în conteinerul *1* iar prin conducta de intrare și cu ajutorul reducătorului de presiune *8* se insuflă un gaz, presiunea căruia se măsoară la manometrele *3* și *4*. Volumul de gaz difuzat se poate măsura în biuretele *5* și *6* sau cu rotametrul (debitmetrul) 7. Coeficientul de difuziune se calculează cu ecuația (11.14) și are dimensiunile (lungime)^2. Temperatura se menține constantă sau se face corecția viscozității și deci a debitului funcție de temperatură.

Presupunînd că în epruvetă are loc numai difuziunea (neglijînd fenomenele de suprafață) permeabilitatea permite determinarea porozității permeabile. Urmărind și variația presiunii gazului pînă la stabilirea unui regim uniform de curgere se poate determina și porozitatea deschisă nepermeabilă.

În determinările practice, trebuie ținut seama că tipul de curgere al fluidului prin materiale poroase depinde de raportul drumul liber mijlociu și diametrul porilor.

11.4.5.5. **Metoda dislocuirii aerului cu ajutorul lichidelor.** Această metodă funcționează pe principiul picnometrelor sau

al volumetriei și permite determinarea porozității totale a solidelor poroase. Erori care pot influența determinarea exactă sînt legate de determinarea precisă a masei unor materiale, ca cimentul întărit, și de saturarea mai mult sau mai puțin completă a porilor.

11.4.5.6. **Determinarea suprafeței specifice.** Suprafața specifică a materialelor poroase sau a pulberilor se poate determina prin metoda Blaine (§ 10.3.6.1), prin adsorbție de azot (§ 10.3.6.2) sau prin adsorbție din soluții.

Determinarea suprafeței specifice *prin adsorbție din soluții* se bazează pe adsorbția unor substanțe colorante, a fenolului, din soluții apoase sau a acizilor grași din soluții de solvenți.

Se consideră că adsorbția coloranților și a acizilor grași ascultă de legea lui Langmuir, adsorbția producîndu-se în strat monomolecular:

$$V = V_m \frac{bc}{1+bc}$$

unde:

V este volumul de substanță adsorbită;
V_m — volumul maxim de substanță ce poate fi adsorbită cînd stratul monomolecular este saturat;
c — concentrația substanței;
b — constantă a procesului ce depinde de temperatură.

Rezultate bune s-au obținut prin folosirea albastrului de metilen a cărui moleculă are suprafața proiectată egală cu 135 Å^2 (1 mg de albastru de metilen ar acoperi 1 m^2).

Conținutul în albastru de metilen al unei soluții în procesul adsorbției se poate determina prin titrare sau colorimetric. În ultimul caz se fotometrează lumina transmisă de soluția utilizată în comparație cu o soluție cu concentrația cunoscută. Se lucrează în soluții cu anumite concentrații în funcție și de suprafața specifică ce trebuie determinată.

S-au făcut experimentări și prin adsorbția acizilor grași (acid stearic) din soluții de benzen sau metanol.

Adsorbția fenolului (suprafața unei molecule 41,3 Å^2) din soluții apoase sau din soluții de solvenți se produce fie în strat monomolecular sau în straturi multimoleculare

[20] (funcţie şi de natura solventului), în ultimul caz folosindu-se izoterma de adsorbţie BET conform ecuaţiei:

$$S = s\left(\frac{x}{m}\right)_m = s\frac{x}{m}\cdot\frac{K-1}{K}\cdot\frac{c_0-c}{c}\left(\frac{c}{c_0}+\frac{1}{K-1}\right)$$

unde:

S este suprafaţa calculată;
s — suprafaţa ocupată de 1 mg fenol ($\approx 3{,}2$ m^2);
$\left(\frac{x}{m}\right)_m$ — cantitatea de fenol adsorbită în monostrat;
$\frac{x}{m}$ — cantitatea de fenol (mg) adsorbită de 1 g adsorbant;
c — concentraţia de echilibru;
c_0 — concentraţia de saturaţie;
K — constantă a procesului şi se determină experimental.

Adsorbţia fenolului se poate face din soluţii de tetraclorură de carbon, decan etc. Adsorbţia fenolului din soluţii apoase este indicată pentru determinarea suprafeţei specifice a materialelor hidrofobe.

O prezentare rezumativă a metodelor descrise şi posibilităţile de determinare a caracteristicilor porozităţii este dată în fig. 11.29, clasificare asemănătoare dată în [21].

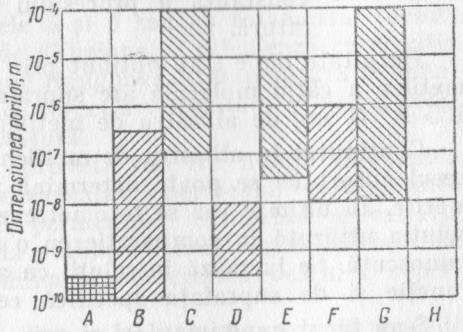


Fig. 11.29. Reprezentarea orientativă a domeniilor de aplicare a metodelor proprii pentru determinarea porozităţii în funcţie de dimensiunile acestora:
A — metode de adsorbţie: *B* — microscopie electronică; *C* — microscopie optică; *D* — condensare capilară; *E* — difuzie; *F* — dislocuire cu lichid; *G* — porozimetrie; H — alte metode.

Utilizînd metode diferite pentru măsurarea proprietăţilor porozităţii, se obţin rezultate diferite şi de aceea trebuie alese metodele cele mai potrivite pentru determinarea anumitei caracteristici. Metodele directe (steorologice) pot da rezul-

Tabelul 11.5

Nr. crt.	Aditivi Natura încercării	Acceleratori de priză	Acceleratori de priză şi întărire	Întîrzietor de priză	Fluidizanţi	Antrenatori de aer şi micşti	Hidrofugi	Mărese gradul de impermeabilitate	Antigeli	Inhibitori de coroziune	Pulberi minerale
	A. *ÎNCERCĂRI PE PASTE*										
A_1	Priza	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_2	Constanta de volum	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_3	Căldura de hidratare	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_4	Injectabilitate (suspensii)	x	x	x	x	x	x			x	x
A_5	Caracteristici reologice	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	B. *ÎNCERCĂRI PE MORTARE ŞI BETOANE*										
B_1	Consistenţa	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo
B_2	Conţinutul în apă	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo
B_3	Densitatea aparentă	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo
B_4	Conţinut în aer			xo	xo	xo	xo	xo			xo
B_5	Separarea de apă			x	xo	xo	xo	xo			xo
B_6	Priza	xo	xo	xo					xo		
B_7	Contracţia plastică	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B_8	Rezistenţe mecanice	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo	xo
B_9	Contracţie la uscare	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B_{10}	Absorbţia de apă				x	x	xo	xo			x
B_{11}	Permeabilitate				xo	xo	x	xo			
B_{12}	Aderiune la suport							xo			
B_{13}	Rezistenţă la îngheţ					ox			xo		

O — încercări necesare pentru controlul acţiunii aditivului în condiţii de utilizare concretă pe şantier;
x — încercări de control pe amestecuri de referinţă sau încercări repetate cînd cele pe amestecuri folosite practic nu au dat rezultatele indicate pentru aditivul respectiv.

tate mai aproape de realitate în timp ce în metodele indirecte, bazate pe determinarea unor caracteristici legate de natura porozității, trebuie deseori făcute unele simplificări legate fie de forma porilor, fie de mecanismul procesului care are loc. Folosirea metodelor descrise, cu particularitățile lor de aplicare în cazul betonului, este o necesitate pentru cunoașterea științifică a structurii și a proprietăților acestui material.

În încheierea acestui capitol se prezintă rezumativ în tabelul 11.5, principalele încercări necesare a fi efectuate pentru caracterizarea influenței aditivilor asupra proprietăților pastelor, mortarelor și betoanelor de ciment.

BIBLIOGRAFIE

1. Moldovan, V. Sedimentarea suspensiilor apoase de ciment. Teza de disertație. ICB, București, 1962.
2. Papadakis, M. Revue Mat. de Construction, 531, (1959), 5.
3. Moldovan, V. Buletin Științific Institut Construcții București, 10, (1964), 251—261.
4. Teoreanu, I., Moldovan, V., Georgescu, M., Munteanu, M., Puri, A. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici*. Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
5. * * * Buletin RILEM, 45, (1975), 255.
6. Schulze, W., Reichel, W. Intern. Symp. on Admixtures, Brussels, V, (1967), 73—84.
7. Magne, F., Ozinian, Hg. Intern. Symp. on Admixtures, Brussels, V, (1967), 87—95.
8. Duhon, R. Colloque intern sur les adjuvante, Bruxelles, V, (1967), 151—163.
9. Kelly și Bryant, Proceedings ASTM, (1957), 1029—1042.
10. Dehler, E., Walstein, G. Colloque intern. sur adjuvantes, V, (1967), 101—117.
11. Venuat, M. *Manuel du laboratoire d'essais des ciments, mortiers, bétons*. Eyrolles, Paris, 1959.
12. * * * Materials and structures, RILEM, 41, (1974), 355—365.
13. Kurbatova, I. I. *Metode moderne de analiză a materialelor de construcții*. (trad. din l. rusă), Editura tehnică, București, 1975.
14. Kaesche, H. Z.K.G., 7, (1959), 289—294.
15. Karpinski, J. J. Intern. Symp. on Admixtures, Brussels, IV, (1967), 47—60.
16. Lalivier, J. Colloque Intern. sur adjuvants, Bruxelles, V, (1967), 199—211.
17. Tenoutasse, N. Colloque Intern. sur adjuvants, Bruxelles, V, (1967), 255—269.
18. Haynes, J. M. Materials and Structures RILEM, 33, (1973), 175—181.
19. Zagar, L. Arh. Eisenhuttenwesen, 26, (1955), 777.
20. Darr, G. M., Ludwig, M. Materiaux et Construction 33, (1973), 233—239.
21. Mcedlov — Petrosian, O. P. *Himia neorganiceschih stroilelnîh materialov*. I.L.S. Moscova, 1971.

12. UTILIZAREA ADITIVILOR ÎN TEHNOLOGIA BETONULUI

12.1. CONDIȚII DE PĂSTRARE

Succesul folosirii unui aditiv impune respectarea tuturor condițiilor de transport, depozitare, manipulare în funcție de natura acestuia și de starea lui de agregare: lichidă, pastă, solid.

Aditivii lichizi sînt cei mai utilizați pentru că ei sînt dizolvați (sau dispersați fin) și se dozează ușor. Sînt livrați și depozitați în recipienți, bidoane, flacoane din material plastic și metalice sau în cisterne pentru cantități mari. Se livrează la concentrații mai mari decît cele necesare utilizării și de aceea s-ar putea ca, în timp, să precipite și să sedimenteze substanțe solide, mai ales în cazul temperaturilor scăzute; de aceea, în astfel de cazuri trebuie omogenizați înainte de dozare. Păstrarea trebuie făcută în condiții ferite de îngheț mai ales pentru aditivii a căror calități sînt schimbate prin înghețare. Timpul de păstrare este în funcție de natura aditivului. Aditivii care au în compoziția lor rășini, au de obicei un timp de păstrare limitat (6 luni) în timp ce alți aditivi pot fi păstrați de la un an la altul.

Aditivii livrați în stare solidă (sub formă de pulberi) prezintă avantajul transportului și lipsa pericolului de îngheț. Într-o astfel de stare de agregare se prezintă frecvent aditivii hidrofugi, antigel, unii acceleratori de priză și de întărire. În caz că sînt higroscopici, transportul și depozitarea trebuie asigurate în ambalaje etanșe: saci din hîrtie impermeabilizată, din material plastic, bidoane, recipienți bine

etanșați. Unii aditivi se prezintă sub formă de cristale solubile în apă. Toate produsele solide se depozitează în locuri uscate și curate. Cînd se lucrează cu substanțe puternic alcaline, cu acțiune caustică, trebuie luate măsuri de protecție a muncii, cu utilizarea mănușilor de cauciuc, în operațiile de manipulare, dozare, punere în lucrare. Pulberile minerale (v. cap. 8) se transportă și se depozitează prin mijloacele folosite pentru cimentul portland.

12.2. DOZARE. DOZATOARE

12.2.1. **Modul de utilizare al aditivilor**

Condițiile de pregătire a aditivilor pentru dozarea și utilizarea lor corectă sînt hotărîtoare asupra proprietăților betonului. Indiferent de metoda de dozare, *precizia în măsurare* nu trebuie să admită abateri mai mari de $\pm 3\%$. Aditivul bine dozat trebuie să fie bine *omogenizat* în amestecul preparat.

Aditivii lichizi, livrați la o concentrație mare, se agită înainte de dozare pentru a se dizolva eventualele substanțe solide depuse și apoi se diluează înainte de introducerea în amestec cu o proporție cît mai mare de apă dar să nu îngreuieze amestecarea și nici să nu depășească 60% din apa necesară amestecului.

Aditivii livrați în stare solidă solubili în apă, se dizolvă în prealabil iar apa din soluție se consideră în apa necesară a amestecului. Dacă substanța rămîne nedizolvată în apă trebuie să se asigure obținerea unei suspensii cu dispersie uniformă. Practica adăugării pulberilor solubile direct în beton nu trebuie încurajată din cauza dificultăților de dispersare uniformă în amestec.

Timpul în care întreaga cantitate de aditiv este introdusă în amestec prezintă o mare importanță pentru anumiți aditivi (acceleratori de priză, acceleratori de priză și întărire, încetinitori de priză). În cazul betonului cu agregate ușoare

aditivul trebuie adăugat după ce agregatele poroase au fost umezite.

Aditivii solizi insolubili în apă se utilizează în stare fin măcinată, iar dacă se adaugă în cantităţi mici ei trebuie omogenizaţi în prealabil cu cimentul. Dacă se folosesc în proporţii mai mari de 10%, se pot adăuga în betonieră, dar omogenitatea amestecului trebuie controlată.

Incompatibilitatea aditivilor. Folosirea a doi sau mai multor aditivi cu acţiuni diferite în acelaşi amestec de beton, trebuie să fie precedată de cercetări prealabile sistematice. Aditivii pot avea acţiuni separate favorabile asupra betonului şi să fie incompatibili în aceeaşi soluţie. În acest caz nu se vor amesteca aprioric ci se vor introduce în beton în etape diferite ale amestecării. Aditivii diferiţi pot fi amestecaţi numai dacă există o astfel de indicaţie.

12.2.2. Dozatoare

Sistemul de dozare se alege în funcţie de starea de agregare a aditivului folosind mijloace de dozare volumetrice sau gravimetrice, manuale, semiautomate sau automate. Pulberile minerale se dozează în greutate, iar aditivii sub formă de pastă sau lichizi se dozează gravimetric sau volumetric.

Dozatoarele trebuie să fie precise, robuste, uşor de curăţat şi de transportat şi să nu afecteze mult preţul de cost. În multe ţări dozatoarele sînt produse de unităţile care produc şi comercializează aditivii.

12.2.2.1. **Dozatoare volumetrice.** Măsurarea volumetrică a aditivilor se face manual sau automat, în dozare intermitentă sau continuă.

Dozatoarele volumetrice manuale sînt dispozitive simple în care operatorul controlează vizual încărcarea şi descărcarea recipienţilor prin manevrarea manuală a închiderii şi deschiderii robineţilor de umplere şi golire (fig. 12.1). Aditivul din rezervorul *1*, prin conducta *2* umple cilindrul gradat transparent *3* pînă la volumul dorit, iar apoi, prin forţa gravitaţională merge spre betonieră prin conducta *4* sau se goleşte prin conducta *5*.

În sistemul de dozare volumetrică manuală se pot folosi şi aparate de dozat care funcţionează pe principiul pompelor aspiratoare respingătoare acţionate manual, prevăzute cu un sistem de reglare a cursei pistonului.

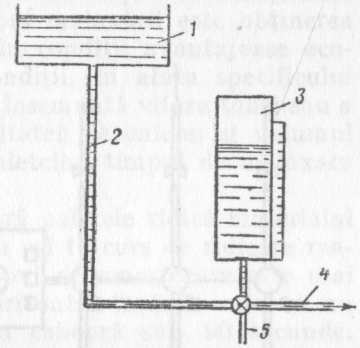


Fig. 12.1. Sistem de dozare volumetrică manuală:
1 — rezervor; *2*, *4*, *5* — conducte; *3* — recipient gradat.

Dozatoarele volumetrice automate folosesc pentru dozare contoare asemănătoare celor pentru apă, echipate cu mecanisme electrice care vor asigura impulsuri pentru un anumit volum de soluţie.

În fig. 12.2 se dă principiul de lucru al unor pompe (*1*, *2*, *3*) cu funcţionare continuă care aspiră şi trimit soluţia la betonieră iar în fig. 12.3 principiul de funcţionare a unui dozator cu funcţionare discontinuă [1]. Asigurarea cantităţii de aditiv în *funcţionarea continuă* a dozatoarelor volumetrice este asigurată de regulatoare electrice a timpului de funcţioare, prevăzute cu dispozitive de siguranţă, control şi reglare în acelaşi ansamblu. Cursa pistonului este fixată de opritoare electrice care comandă şi electrovanele de admisie şi de oprire a alimentării (fig. 12.3). Dozarea pe baza sistemului de control a timpului poate afecta precizia dozării la variaţia viscozităţii (cu temperatura), la apariţia unor corpuri străine pe orificiile de curgere.

12.2.2.2. **Dozatoare gravimetrice.** Dozatoarele gravimetrice funcţionează pe principiul cîntarelor cu pîrghii şi greutăţi şi sînt alcătuite dintr-un cadran gradat sau scală gradată. Descărcarea soluţiei se face la partea inferioară a dozatorului care este închis cu un capac acţionat mecanic. Dozatoarele gravimetrice permit o bună automatizare a folosirii

lor. dar au dezavantajul că volumul aditivilor lichizi trebuie convertit în greutate iar în cazul dozării unor cantităţi mici de lichid, este necesară o diluţie mare în prealabil pentru a se putea cîntări cu precizia necesară.

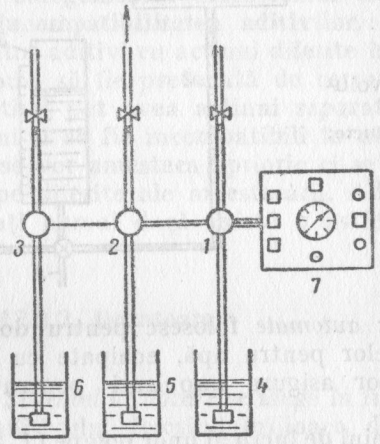


Fig. 12.2. Sistem de dozare continuu:

1, 2, 3 — pompe; *4, 5, 6* — recipiente; *7* — tablou de comandă şi control.

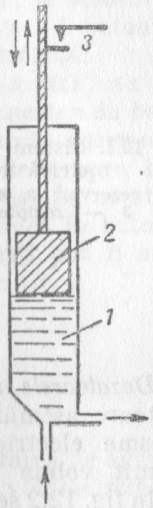


Fig. 12.3. Dozator discontinuu:

1 — corp cilindric; *2* — piston; *3* — contact pentru limitarea cursei.

12.3. PREPARAREA BETOANELOR, MORTARELOR ŞI SUSPENSIILOR CU ADITIVI

12.3.1. **Prepararea betoanelor şi mortarelor**

Dozarea componenţilor solizi în staţiile de betoane se face prin cîntărire pentru a asigura precizia necesară: agregate $\pm 2\%$, ciment $\pm 1\%$, apa $\pm 1{,}5\%$, aditiv $\pm 2\% \ldots 3\%$.

Ordinea optimă de introducere în betonieră este: apă, ciment, nisip, pietriş.

Mijloacele de malaxare, caracterizate prin poziţia lor şi prin modul de realizare a amestecării, sînt: betoniere cu cădere liberă şi malaxoare cu amestec forţat, cu funcţionare continuă sau intermitentă. Scopul malaxării este obţinerea unui amestec cît mai *omogen*, în condiţii avantajoase economic. În realizarea acestei condiţii, în afara specificului procedeului, exercită o influenţă însemnată viteza tobei sau a paletelor, raportul dintre capacitatea betonierei şi volumul malaxat, forma şi dispunerea paletelor, timpul de malaxare etc.

La betonierele cu cădere liberă paletele ridică materialul care în cădere se încrucişează cu cel în curs de ridicare realizîndu-se astfel amestecul. Timpul de amestecare este mai mic pentru betonierele cu ax orizontal faţă de cele cu ax înclinat, dar în nici un caz nu coboară sub 90 secunde. Dispozitivele de amestecare forţată (sistem albie cu ax orizontal sau farfurie cu palete pe ax vertical) realizează o omogeneitate mai avansată a amestecului într-un timp scurt. Omogeneitatea betonului se poate aprecia prin analiza radiometrică a conţinutului de ciment în amestec admiţîndu-se abateri de $\pm 1\%$. La amestecarea forţată efectul de malaxare reprezintă raportul între volumul teoretic parcurs de palete (calculat din suprafaţa eficientă a paletelor, viteza medie relativă între palete şi material, timpul de amestecare) şi volumul real amestecat. În staţiile de beton folosirea aditivilor este mult uşurată ţinînd seama de posibilitatea controlului, dozării, amestecării.

În cazul folosirii aditivilor antrenatori de aer, modul şi mai ales timpul de amestecare, mijloacele şi timpul de transport influenţează procentul de aer antrenat. Betonierele şi malaxoarele trebuie să fie prevăzute atît cu un sistem de dozare precisă, cît şi cu sisteme de cronometrare şi fixare a timpului de amestecare.

Transportul betonului trebuie să se facă în astfel de condiţii încît să se preîntîmpine priza şi segregarea. Folosirea aditivilor tensioactivi (fluidizanţi, antrenatori de aer, micşti) permite folosirea unor amestecuri mai fluide de beton fără pericol de segregare aşa cum rezultă din tabelul 12.1 [2]. Transportul betonului cu pompe presupune alcătuirea unor

Tabelul 12.1

Natura betonului	Limite maxime admise	
	Tasarea conului Abrams (cm)	Răspîndirea cm
Fără fluidizanți	8	44—45
Cu aditivi fluidizanți	11	47—68

amestecuri cu dozaj mai ridicat, bogate în parte fină cît și folosirea unor aditivi care măresc „pompabilitatea" amestecurilor.

12.3.2. Procedee de preparare a amestecurilor activate

Folosirea aditivilor s-a dovedit deosebit de eficientă în tehnologiile de obținere a mortarelor și suspensiilor „activate" pe cale *mecanică*, *chimică* sau *mecano-chimică*. Procedeele mecanice care vor fi descrise mai jos asigură o amestecare energică, o omogenizare și o accelerare a proceselor de hidratare. Folosirea concomitentă a aditivilor intensifică aceste procese și conferă amestecurilor preparate proprietăți specifice dorite.

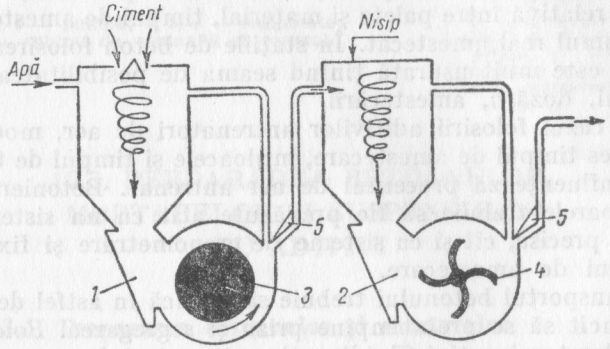


Fig. 12.4. Schema tehnologică de preparare a mortarului coloid după procedeul „colgrout":
1 — carcasa malaxorului pentru prepararea suspensiei de ciment; *2* — carcasa malaxorului pentru prepararea mortarului coloid; *3, 4* — pompe; *5* — ventil by-pass

Procedeul colcrete. Procedeul colcrete (colloidal concrete) a fost elaborat în Anglia (1936) și se bazează pe prepararea și utilizarea mortarului coloidal numit colgrout (colloidal grouting) în lucrări de betonare și consolidare prin injectare. Instalația (fig. 12.4) se compune din două malaxoare. În primul malaxor *1* se prepară suspensia de ciment prin malaxare forțată și laminare cu ajutorul unui disc turnant *3* care se rotește cu 1 500—2 000 rot/min, și care are rol și de pompă centrifugă pentru recircularea amestecului. Prin manevrarea automată a ventilului *5* suspensia coloidă rezultată este trimisă în malaxorul *2* unde i se adaugă nisipul și amestecarea continuă cu ajutorul pompei centrifuge *4* rezultînd mortarul coloid. Mortarul rezultat se utilizează în lucrări de injectare (§ 12.4) și de aceea trebuie să fie fluid, cu o bună adeziune față de agregatele mai mari iar după întărire să fie impermeabil.

Compoziția unui astfel de mortar este în funcție de destinația mortarului dar trebuie să aibă un dozaj mare de ciment

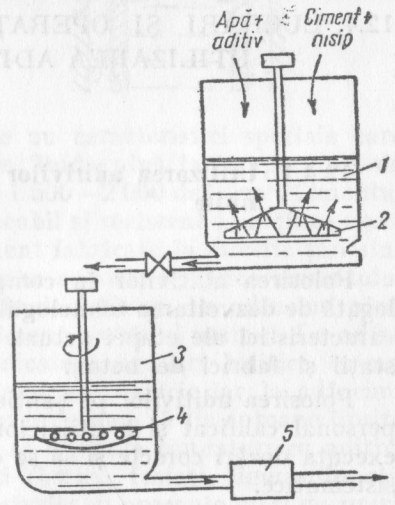


Fig. 12.5. Schema tehnologică de preparare a mortarului activat după procedeul intracret:
1 — prima cuvă de amestec; *2* — placă vibrantă de amestec; *3* — a doua cuvă de agitare; *4* — placă turnantă perforată; *5* — pompă de mortar.

și o mare fluiditate. Se recomandă utilizarea aditivilor în funcție de scopul urmărit: fluidizanți, antrenatori de aer, modificatori priză, agenți de expansiune etc. Durata totală a preparării mortarului este de 1—2 min.

Procedeul intracret. Instalaţia intracret de preparare a mortarului (fig. 12.5) este formată [1] din două cuve. Componenţii amestecului (apă, aditiv, ciment, nisip) sînt introduşi în prima cuvă *1* prevăzută cu o placă vibrantă perforată *2* care provoacă o frecare şi o laminare a amestecului. Mortarul trece apoi în a doua cuvă *3* prevăzută cu o placă turnantă perforată *4*, care continuă omogenizarea şi de unde mortarul este expediat cu ajutorul unei pompe *5* pentru punerea în lucrare.

Amestecarea forţată cu mare turbulenţă. Malaxorul constă dintr-o cuvă în care materialele introduse (apa, aditiv, ciment, nisip) sînt amestecate cu ajutorul a doi cilindri verticali care se rotesc în sensuri contrare) cu 1 500—3 000 rot/min. Cilindrii verticali pot fi înlocuiţi cu axe verticale prevăzute cu palete.

12.4. LUCRĂRI ŞI OPERAŢII DE BETONARE CU UTILIZAREA ADITIVILOR

12.4.1. Utilizarea aditivilor în mortare şi betoane obişnuite

Folosirea aditivilor în compoziţia betonului este strîns legată de dezvoltarea tehnologiilor şi de creşterea tehnicităţii, caracteristici ale etapei actuale de fabricare a betonului în staţii şi fabrici de beton.

Folosirea aditivilor pe şantiere presupune existenţa unui personal calificat şi a utilajelor necesare încît să se poată executa dozări corecte şi să se efectueze încercări de control sistematice.

Utilizarea aditivilor este o necesitate în cazul betoanelor cu proprietăţi specifice: beton rezistent la îngheţ-dezgheţ, betonare pe timp friguros, betonarea fără rosturi, în procedee speciale de betonare.

12.4.2. Cimentarea sondelor

Cimentarea sondelor (fig. 12.6) este operaţia de umplere cu lapte de ciment *1* a spaţiului inelar *2* cuprins între coloana de burlane *3* cu care se umple o sondă şi între pereţii găurii de sonda *4* pentru a obţine etanşarea şi consolidarea spaţiului coloanei.

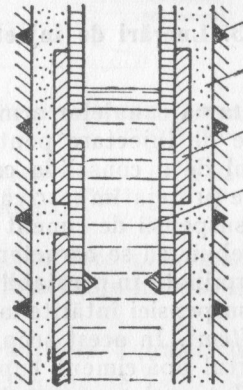


Fig. 12.6. Secţiune prin niplu de cimentare:
1 — suspensie de ciment; 2 — spaţiul de cimentare; 3 — coloană; 4 — peretele găurii.

Cimenturile pentru sonde au caracteristici speciale care permit utilizarea lor în stare fluidă pînă la temperaturi de ordinul a 200°C şi presiuni de 1 500—2 000 daN/cm^2. Cimentul întărit trebuie să fie impermeabil şi rezistent la acţiuni agresive chimice. Tipurile de ciment fabricate în diferite ţări sînt variate în funcţie de adîncimea sondei. Alegerea cimentului este condiţionată de condiţiile de întărire. La adîncimi pînă la 3 200 m se poate utiliza ciment portland normal. La adîncimi peste 3 200 m sînt indicate cimenturi belitice cu un conţinut foarte scăzut în aluminat tricalcic iar la adîncimi mai mari de 4 000 m cimenturile trebuie să fie aproape lipsite de aluminat tricalcic sau să se utilizeze cimenturi cu aditivi întîrzietori de priză energici (borax, fosfaţi, lignosulfonaţi, glucoză, amidon etc.). Cimenturile cu procente mari de zgură sau cu procente mari de adaosuri silicioase sînt, de asemenea, recomandate.

Cimenturile utilizate pentru presiuni pînă la 1 200 daN/cm^2 sînt suspensii cu raport apă/ciment de 0,40—0,70, avînd

timpul de îngroşare (creşterea vîscozităţii pînă la limita admisă) de 1—3 ore iar rezistenţa la compresiune după 24 ore trebuie să fie de 70—100 daN/cm² [3]. Suspensia de ciment este trimisă sub presiune în interiorul coloanei de tuburi şi urcă lateral în spaţiul inelar cuprins între teren şi peretele tubului.

12.4.3. Lucrări de injectare

Injectarea canalelor armăturilor betonului precomprimat. Lucrările de injectare pentru betonul precomprimat se fac cu scopul de a consolida cablurile pretensionate cu betonul şi de a le proteja împotriva coroziunii. În acest scop se folosesc fie suspensii de ciment fie mortare cu nisip fin. Amestecurile trebuie să se caracterizeze printr-o injectabilitate optimă determinată în prealabil (fig. 11.2). Rezistenţa la compresiune a suspensiei întărite la 28 zile, trebuie să fie mai mare de 300 daN/cm². În acest scop se prepară suspensii concentrate cu raportul apă/ciment cuprins între 0,35 şi 0,50 prin folosirea malaxoarelor cu amestecare forţată. Se recomandă folosirea aditivilor fluidizanţi sau modificatori de priză, a polimerilor organici, a pulberilor minerale (kiselgur, bentonită), care măresc injectabilitatea şi stabilitatea suspensiilor [4]. În scopul micşorării tendinţei de sedimentare în unele lucrări se recomandă folosirea pulberei de aluminiu, care determină o uşoară expansiune prin degajarea hidrogenului [1]. Unii consideră că hidrogenul degajat fragilizează oţelul de aceea adaosuri sau aditivi care degajă azot s-ar comporta mai bine. În prezent în comerţ există *aditivi pentru injectare* care trebuie să fie lipsiţi de ioni agresivi pentru oţel. Cimenturile folosite în acest scop trebuie să aibă conţinutul în clor sub 0,05% iar conţinutul în sulf ca sulfură sub 0,20% (după recomandările „Federaţiei Internaţionale pentru beton precomprimat").

Injectarea se face (fig. 12.7) cu ajutorul pompelor cu piston la o presiune de 3—6 daN/cm² într-un ritm continuu pînă cînd suspensia care iese la capătul opus celui injectat are aceleaşi caracteristici (în special de viscozitate) ca şi la intrare.

Înainte de injectare, tecile trebuie spălate cu apă, iar apa îndepărtată cu aer comprimat. La capătul de intrare în teacă este indicat să se aşeze o sită pentru a împiedica intrarea aglomerărilor care să creeze discontinuităţi. Controlul cali-

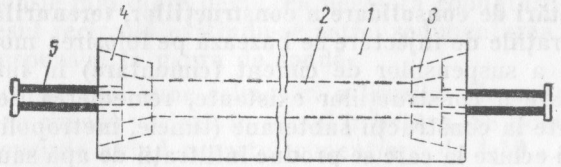


Fig. 12.7. Schemă a instalaţiei de injectare a canalelor armăturilor pentru betonul precomprimat:
1 — element din beton precomprimat; *2* — ţeavă de injectare; *3* — con de fixare; *4* — etanşare; *5* — racord din polietilenă.

tăţii lucrărilor de injectare se poate face prin gamagrafie, cînd grosimea elementelor nu este prea mare încît să mărească prea mult timpul de expunere.

Injectarea şi consolidarea tiranţilor. Tehnica tiranţilor sau ancorajelor normale sau pretensionate este folosită în proiectarea şi executarea lucrărilor de fundaţii. Ancorajele constau din tije metalice introduse în foraje adînci (cu o înclinare oarecare) şi fixate în teren prin cimentare (fig. 12.8). În cazul tirantului *1* din fig. 12.8 [5] acesta este introdus în

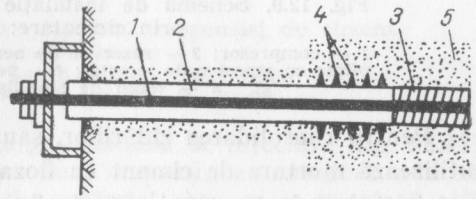


Fig. 12.8. Schema de principiu a unui tirant consolidat prin injectare:
1 — tirant; *2* — tub de ancorare; *3* — solidarizarea tirantului cu tubul; *4* — orificiu; *5* — zona de ancorare prin cimentare.

tubul de ancorare *2* care se solidarizează cu terenul prin injectări repartizate pe întreaga lungime dar executate în două etape. În prima parte este injectată partea superioară sub presiune redusă pentru a se creea o impermeabilizare

în jurul tubului şi a-l proteja de coroziune. În faza a doua se injectează în adîncime sub înaltă presiune. Spaţiul dintre tirant şi tub este umplut cu mortar de ciment. Mortarul utilizat trebuie să aibă o mare injectabilitate (§ 11.2.2) şi rezistenţă la acţiuni agresive chimice.

Injectări de consolidare a construcţiilor, terenurilor, rocilor. Operaţiile de injectare se bazează pe folosirea mortarelor fine sau a suspensiilor de ciment (cimentare) în lucrări de consolidare a construcţiilor existente, remedierea defectelor constatate la construcţii subterane (tunele, metropolitane) la baraje şi ecluze la care se produc infiltraţii de apă sau pentru executarea de ecrane impermeabile la construcţii hidrotehnice pentru evitarea infiltraţiilor de apă.

Schema unei instalaţii de consolidare a unui teren este prezentată în fig. 12.9 [6]. În timpul malaxării amestecului, vanele V_1 şi V_2 sînt închise ,V_3 şi V_4 sînt deschise iar în faza de injectare vanele V_1 şi V_2 sînt deschise iar V_3 şi V_4 sînt închise.

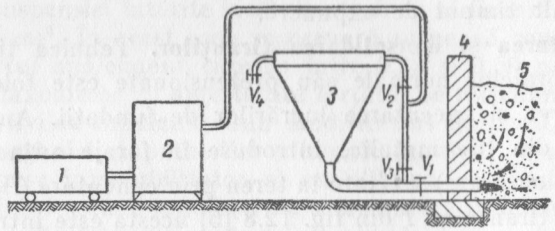


Fig. 12.9. Schemă de instalaţie de consolidare prin cimentare:
1 — compresor; *2* — rezervor de aer comprimat; *3* — pîlnie cu amestec de injectat; *4* — perete de susţinere; *5* — teren de stabilizat.

Pentru consolidarea zidăriilor, sau a betonului fisurat se utilizează mortare de ciment cu dozaj ridicat 1:1 . . . 1:3 şi presiuni de injectare mai scăzute 3—6 daN/cm² iar în terenuri mai compacte, roci, se utilizează suspensii de ciment şi presiuni de injectare mari. Exemplul unei scheme tehnologice de injectare a unei suspensii apoase de ciment cu recircularea acesteia este prezentată în fig. 12.10 [7]. Injectarea

suspensiei se face pneumatic sau hidraulic prin intermediul unui cap de injectare special *3* introdus în gaura de sondă *5* executată în prealabil prin perforare. Injectarea pneumatică reduce eficacitatea operaţiei datorită aerului antrenat în suspensie. În procedeul cu recirculare se debitează o cantitate de suspensie mai mare decît cea necesară colmatării fisurilor iar excesul recirculă evitîndu-se astfel sedimentarea şi segregarea suspensiei în gaura de sondă.

În scopul unei bune colmatări a fisurilor viscozitatea suspensiei de ciment variază în cursul injectării. Se poate începe cu o suspensie avînd raportul ciment/apă de 1:10 . . . 1:8 (în greutate) ajungîndu-se treptat la sfîrşitul operaţiei la un raport ciment/apă de 1:0,8 . . . 1:0,6. Odată cu creşterea viscozităţii suspensiei creşte şi presiunea de injectare (fig. 12.11) operaţia terminîndu-se cînd la presiunea maximă admisă terenul nu mai absoarbe material ceea ce se constată atît pe curba de adsorbţie a cît şi pe cea de variaţie a presiunii p. Injectarea se poate realiza pe zone ascendente (zone cu o anumită lungime de jos în sus) zone descendente (după ce amestecul s-a întărit în zona injectată se perforează şi se injectează

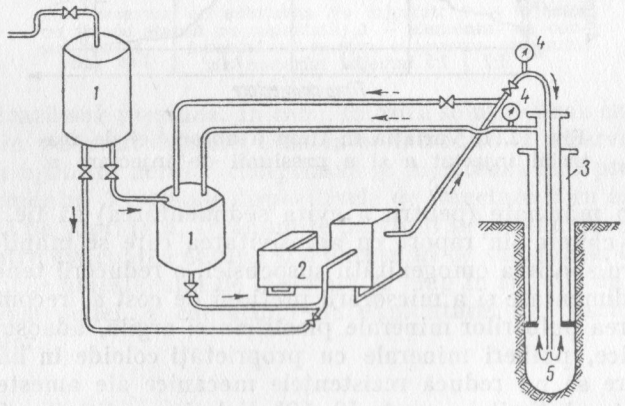


Fig. 12.10. Schema injectării suspensiei de ciment cu recirculare:
1 — malaxor; *2* — pompă; *3* — cap de injecţie; *4* — manometre; *5* — gaura de sondă.

o altă zonă în adîncime) sau injectare totală (injectare deodată pe toată adîncimea). Compoziția și proprietățile suspensiei sau a mortarelor de ciment sînt hotărîtoare pentru reușita lucrării și se stabilesc în funcție de cerințe. Cimenturile trebuie să

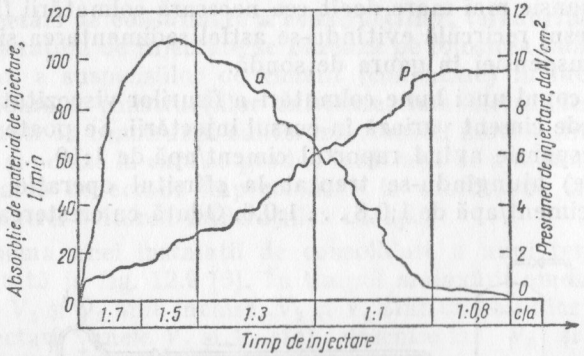


Fig. 12.11. Variația în timp a absorbției de material injectat *a* și a presiunii de injectare *p*.

fie fin măcinate (pentru a evita sedimentarea) să fie rezistente chimic (în raport cu agresivitatea care se manifestă). Pentru sporirea omogenității suspensiei, a reducerii tendinței de sedimentare și a micșorării prețului de cost se recomandă folosirea pulberilor minerale plastifiante: argilă, adaosuri hidraulice, pulberi minerale cu proprietăți coloide în limitele în care să nu reducă rezistențele mecanice ale amestecului întărit sub limitele cerute [9, 10]. Folosirea aditivilor fluidizanți (§ 4.3.3) asigură mărirea fluidității și a stabilității suspensiilor și mortarelor de ciment [11]. În cazul folosirii argilei se recomandă utilizarea concomitentă a electroliților (silicat de sodiu, sulfat de sodiu). Pentru accelerarea prizei și întăririi se folosesc acceleratori de priză și întărire. Lucrările de consolidare în construcții hidrotehnice definitive, unde se cere o întărire rapidă, necesită folosirea aditivilor acceleratori de priză și întărire fără scăderi importante ale rezistențelor mecanice (§ 3.5).

Injectarea fisurilor cu deschidere la suprafață. Colmatarea fisurilor și impermeabilizarea elementelor de construcții și a

construcțiilor pe o anumită adîncime de la suprafață se poate realiza cu instalația din fig. 12.12 [1]. Suspensiile și mortarele de injectare se prepară cu ajutorul malaxoarelor speciale (fig. 12.4, 12.5) și apoi cu ajutorul pompelor se

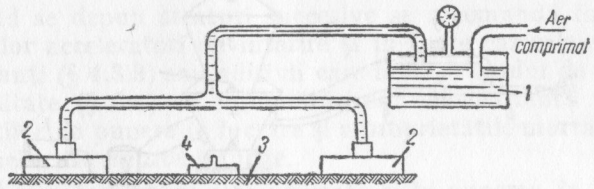


Fig. 12.12. Schemă de injectare pentru colmatarea fisurilor cu deschiderea la suprafață:

1 — rezervor cu substanța de injectat; *2* — injector cu fixare etanșă pe suprafața; *3* — elementul de construcție; *4* — deschizături pentru evacuarea excesului de material injectat.

injectează sub presiune. În cazul folosirii soluțiilor sau emulsiilor din polimeri organici acestea se introduc în rezervorul *1* iar cu ajutorul aerului comprimat se injectează sub presiune în elementul *3* folosind dispozitivele de injectare *2* cu așezare etanșă pe suprafață. În anumite porțiuni se prevăd deschideri *4* pentru evacuarea aerului și a excesului de substanță. Caracteristicile amestecului de injectare se aleg în funcție de natura construcției, a condițiilor de exploatare, de deschiderea fisurilor.

12.4.4. Torcretarea

Torcretarea este procedeul de preparare și punere în lucrare a unui mortar sau beton fin de ciment sub presiunea aerului comprimat prin folosirea unei instalații de torcretat (fig. 12.13).

Torcretarea se folosește în lucrări de reparații ale construcțiilor din beton, la executarea plăcilor subțiri din beton armat, la executarea unor tencuieli de calitate superioară, a unor straturi de mortar cu grad de impermeabilitate ridicat.

În *torcretarea uscată* (fig. 12.13) cimentul şi agregatele sînt introduse în compartimentul superior *3* şi prin deschiderea clapetei ajung în camera inferioară *4*, de unde cu ajutorul aerului comprimat amestecul este trimis prin furtunul flexi-

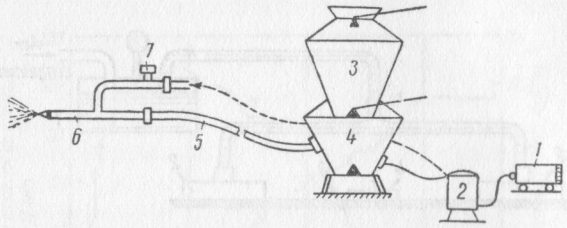


Fig. 12.13. Schema instalaţiei pentru torcretare:
1 — compresor de aer; *2* — filtru de aer; *3* — camera superioară; *4* — camera inferioară; *5* — furtun flexibil; *6* — ajutajul conductei de torcretare.

bil *5* în ajutajul conductei de torcretare *6* (detaliu în fig. 12.14) unde este introdusă apa sub presiunea aerului comprimat, debitul apei fiind reglat cu ajutorul unui robinet *7*.

Amestecul este proiectat pe suport (sau pe un cofraj) dinainte pregătit, executîndu-se un strat sau straturi succesive de o anumită grosime.

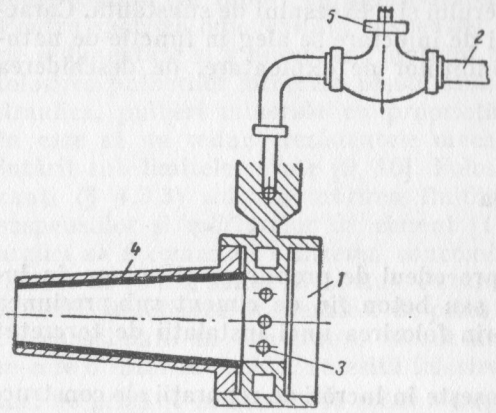


Fig. 12.14. Ajutajul conductei pentru torcretare (detaliu):
1 — intrarea amestecului de ciment-nisip; *2* — intrarea apei sub presiune; *3* — camera de amestec; *4* — căptuşeală din cauciuc; *5* — robinet pentru reglarea debitului de apă.

În timpul lucrului injectorul se ţine perpendicular pe suprafaţa de torcretat la o distanţă de 50—100 cm de suprafaţa torcretată. La început particulele mari ale amestecului

ricoşează iar pe suport aderă un strat din mortar fin şi pe măsură ce grosimea stratului creşte mortarul are compoziţia amestecului alcătuit. Se depun straturi cu grosimea de 1,5—3 cm, stratul următor fiind proiectat numai după ce primul a început priza sau s-a rigidizat suficient.

Cînd se depun straturi succesive se recomandă folosirea aditivilor acceleratori de întărire şi în toate cazurile aditivii fluidizanţi (§ 4.3.3) sau aditivii care măresc gradul de impermeabilitate (§ 5.4) cu îmbunătăţirea concomitentă a proprietăţilor de punere în lucrare şi a proprietăţile mortarelor şi betoanelor torcretate întărite.

Tehnica torcretării este utilizată şi la punerea în lucrare a betonului proiectat pentru executarea construcţiilor sau părţilor de construcţii greu accesibile. Folosirea acceleratorilor de priză şi întărire permite executarea rapidă a straturilor cu diferite grosimi, cu pierderi mai mici de material prin ricoşare.

12.4.5. **Betonarea în condiţii speciale**

Lucrările de betonare în condiţii speciale presupun tehnologii proprii dar şi compoziţii ale amestecurilor cu proprietăţi specifice. Dintre lucrările de acest gen fac parte: betonul de blocaje cu mortar fluidizat, betonarea sub apă sau sub suspensii de argilă bentonitică.

Betonul de blocaje cu mortar fluidizat. Betonul de blocaje se obţine prin aşezarea prealabilă a agregatelor mari în cofraje sau în spaţii pregătite pentru betonare şi introducerea ulterioară a unui mortar special în golurile dintre agregate. Agregatele mari cu dimensiunea minimă de 30—40 mm, curate, sînt aşezate şi compactate astfel încît cuprind un volum de goluri de 40—50%. În cazul lucrărilor sub apă, agregatele se descarcă direct în incintele de betonare.

Mortarul utilizat este format din nisip cu granulozitate continuă cu dimensiunea maximă a granulelor egală cu 1/10 din dimensiunea minimă a agregatelor mari şi cu un dozaj de ciment de 1:1 . . . 1:4. Mortarul trebuie să fie fluid, să nu segrege, să posede o foarte bună adeziune şi să fie cît mai

impermeabil. Fluidizarea mortarului se realizează pe diferite căi specifice procedeului utilizat. În procedeul „prepaked" activarea mortarului se face pe cale chimică prin folosirea aditivilor fluidizanţi, antrenatori de aer, polimeri organici, impermeabilizanţi, aditivi care determină o expansiune controlată. În procedeul „colcrete" activarea mortarului se realizează în special prin procedee mecanice. Folosirea concomitentă a aditivilor chimici, îmbunătăţeşte calităţile mortarului coloid obţinut. Introducerea mortarului între agregate se realizează fie prin injectare de sus în jos (lucrări cu suprafaţa mare — drumuri, piste), fie de jos în sus (lucrări marine) sau lateral (galerii tuneluri) aşa cum se vede în fig. 12.15. Mortarul este injectat la presiuni de 2—12 daN/cm² în funcţie de condiţii.

Introducerea şi fluidizarea mortarului se poate realiza şi prin vibrare (fig. 12.16) în special pentru lucrări înalte cu o secţiune orizontală mai mică (coloane, pile de poduri) [2]. Mortarul este introdus prin pîlnie în tubul *3* cuplat cu un vibrator de înaltă frecvenţă *4*. Pe măsură ce se introduce

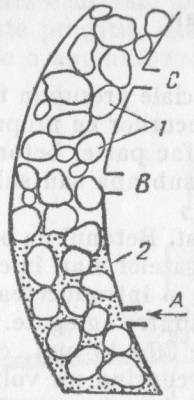


Fig. 12.15. Beton de blocaje. Injectare transversală pe zone:

1 — agregate mari aşezate compact; *2* — mortar injectat (în diferite zone: *A*, *B*, *C*).

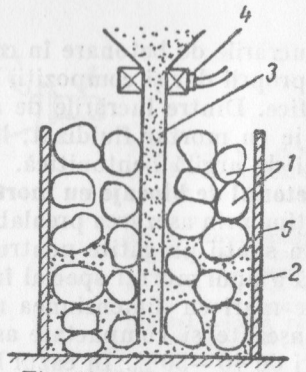


Fig. 12.16. Beton de blocaje prin vibrarea mortarului:

1 — agregate mari aşezate compact; *2* — mortar vibrat; *3* — tub pentru introducerea mortarului; *4* — vibrator; *5* cofraj.

mortarul tubul se ridică, acesta găsindu-se tot timpul scufundat în mortar 50—60 cm. Avantajele esenţiale ale betonului pus în lucrare după o astfel de tehnologie constă în eliminarea malaxării betonului, în uşurinţa de transport şi punere în lucrare, cu realizarea unor betoane de calitate.

Betonarea sub apă. Anumite lucrări necesită punerea în operă a betonului sub apă. În aceste cazuri betonarea este admisă numai în incinte cu apă stătătoare. Betonul este turnat continuu fie cu ajutorul benelor etanşe, fie că se toarnă sub apă cu ajutorul unor tuburi care se deplasează orizontal şi pe verticală (fig. 12.17). Se poate realiza turnarea prin tuburi fixe care se deplasează numai pe verticală, betonul turnat nefiind în contact cu apa (fig. 12.18). Betonul turnat, avînd o densitate mai mare în timpul turnării se depune şi ridică apa spre suprafaţă.

Betonul turnat sub apă trebuie să fie plastic, cu o bună coeziune şi compact. Are un dozaj mai mare în ciment şi mai bogat în elemente fine, recomandîndu-se folosirea aditivilor fluidizanţi, a antrenatorilor de aer. Întrucît turnarea betonului este o operaţie continuă, aditivii modificatori de priză şi

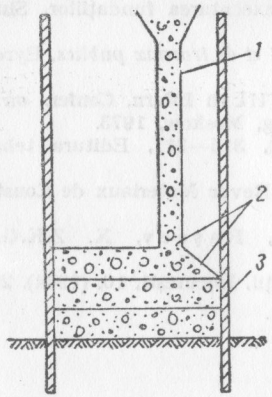


Fig. 12.17. Turnarea betonului sub apă prin tuburi mobile:

1 — tub; *2* — beton; *3* — cofraj.

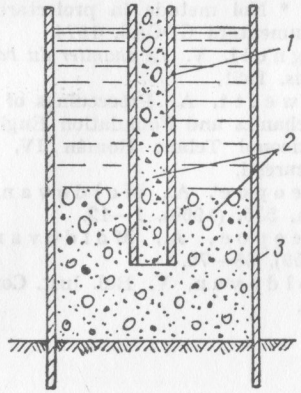


Fig. 12.18. Turnarea betonului sub apă prin tuburi cu deplasare pe verticală:

1 — tub; *2* — beton; *3* — cofraj.

întărire sînt utili în reglarea ritmului de execuţie. În cazurile în care contactul cu apa curgătoare nu se poate evita, se adaugă un accelerator de priză sau accelerator de priză şi întărire.

Asemănător betonării sub apă se face *betonarea sub noroi bentonitic* (suspensie apoasă de argilă bentonitică caracterizată prin tixotropie avansată). Procedeul este economic cu o mare productivitate. Şi în acest caz betoanele trebuie să fie lucrabile şi să aibă o structură compactă în lipsa mijloacelor de compactizare căci nu se pot vibra.

BIBLIOGRAFIE

1. Venuat, M. *Adjuvants et traitements des mortiers et bétons.* CERILH, Paris, 1971.
2. * * * Tehnologii industrializate de şantier. CDCAS, 1972.
3. Teoreanu, I. *Bazele tehnologiei lianţilor.* Editura tehnică, Bucureşti 1976.
4. Moldovan, V. Bul. Inst. Construcţii, Bucureşti, 7, (1960), 362.
5. * * * Noi metode în proiectarea şi executarea fundaţiilor. Sinteza documentară CDCAS, 1974.
6. Zignoli, V. *Le chantier du batiment et de travaux publics,* Eyrolles, Paris, 1961.
7. Fawcett, A. Proceedings of the VIII th Intern. Confer. on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Moskow, 1973.
8. Lexiconul Tehnic Român IV, (1958), 316—317, Editura tehnică, Bucureşti.
9. Steopoe, A., Moldovan, V. Revue Materiaux de Construction, 535, (1960), 1—12.
10. Steopoe, A., Moldovan, V., Raşeev, X. Z.K.G., 2, (1959), 68—70.
11. Moldovan, V. Bul. Inst. Construcţii, Bucureşti, 10, (1964), 251—260.